

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FERNANDA TASSI

TRATAMENTO DUPLO DE CROMATIZAÇÃO EM CAIXA E NITRETAÇÃO POR  
PLASMA DE AÇOS SAE 1015, DIN C45Pb E DIN X40CrMoV5-1: ESTUDO DA  
VIABILIDADE E DA INFLUÊNCIA DA SEQUÊNCIA DE TRATAMENTO

CURITIBA

2015

FERNANDA TASSI

TRATAMENTO DUPLO DE CROMATIZAÇÃO EM CAIXA E NITRETAÇÃO POR  
PLASMA DE AÇOS SAE 1015, DIN C45Pb E DIN X40CrMoV5-1: ESTUDO DA  
VIABILIDADE E DA INFLUÊNCIA DA SEQUÊNCIA DE TRATAMENTO

Dissertação apresentada como requisito parcial à  
obtenção de grau de Mestre. Área de  
concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e  
Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia,  
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Sofia Clímaco  
Monteiro D'Oliveira.

Co-orientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso.

CURITIBA

2015

---

T213t

Tassi, Fernanda

Tratamento duplo de cromatização em caixa e nitretação por plasma de aços SAE 1015, DIN C45Pb e DIN X40CrMoV5-1 : estudo da viabilidade e da influência da sequência de tratamento/ Fernanda Tassi. – Curitiba, 2015.

99 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2015.

Orientador: Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira – Co-orientador: Rodrigo Perito Cardoso.

Bibliografia: p. 88-92.

1. Nitretos. 2. Nitruração. 3. Cromo - Revestimentos de metal.  
4. Superfícies (Física) . I. Universidade Federal do Paraná. II.D'Oliveira, Ana Sofia Clímaco Monteiro. III. Cardoso, Rodrigo Perito. IV. Título.

CDD: 671.73

---





UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE  
Setor de Tecnologia


### RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO


Aos vinte e sete dias do mês de abril de 2015, no Laboratório de Materiais - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. César Augusto Dartora, vice-coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a trecentésima segunda defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia C. M. de Oliveira (UFPR), Carlos Mauricio Lepienski (UFPR), Marcio Mafra (UFPR). Às 13:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **FERNANDA TASSI** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“TRATAMENTO DUPLO DE CROMATIZAÇÃO EM CAIXA E POR PLASMA NITRETAÇÃO DE AÇO SAE 1015, DIN C45Pb E DIN X40CrMoV5-1: ESTUDO DA VIABILIDADE E SEQUÊNCIA DE TRATAMENTO.”** O referido trabalho teve a co-orientação do Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 27 de abril de 2015.

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia C. M. de Oliveira  
Orientador

  
Prof. Dr. Marcio Mafra  
Examinador

  
Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepienski  
Examinador

  
Prof. Dr. César Augusto Dartora  
Vice-Coordenador do PIPE

A Deus, pelo dom da sabedoria.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por partilhar conosco de seu Espírito, e providenciar anjos de carne em nossas vidas para nos ampararem nos momentos de provações.

A Maria nossa mãe, pela sua presença maternal através dos gestos e atitudes das mulheres presentes em minha vida.

A UFPR e ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais pela oportunidade do mestrado.

A empresa Robert Bosch Limitada pela parceira na realização dos experimentos e análises deste projeto de pesquisa, e a Samot e Metapar pela doação dos aços.

A UTFPR pela parceira na realização das análises DRX.

Aos meus pais, Jorge e Vera, pelo dom da vida, pelas inúmeras noites sem sono, pela paciência nas traquinagens, e pelo incansável incentivo e motivação. Meu pai ora por mim hoje do céu, minha mãe vive comigo na terra. Saiba que eternamente os irei amar.

A minha pequena família, Douglas e Júlia. Pelos momentos de alegria e tristeza, que me fazem hoje ser uma mulher mais forte do que quando os conheci.

A minha orientadora e coordenadora do Programa PIPE “Professora Sofia”, por ter escolhido dentre inúmeras profissões a de lecionar ao próximo. Obrigada pela sua dedicação e doação de tempo e conhecimento.

Aos professores Rodrigo Perito Cardoso pelo valoroso auxílio nas revisões, Sérgio Luiz Henke e Carlos Mauricio Lepienski pela análise crítica desta dissertação, e a todos os demais professores que fizeram parte de minha vida, pois cada um ao seu jeito me ensinou algo de bom.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho; em especial aos meus colegas de serviço Wilson José Possamai, Rogério Pitella, Alba Regina Turin, Ricardo Cardozo, Carlos Henrique Farias, Juceleo Soares e Rafael Albarello, e aos meus colegas de mestrado Leandro José de Faria Ferreira, Cristiano José Scheuer e Ederson Pauletti; sem eles com certeza eu não haveria terminado o mestrado. Alba, obrigada por você existir!

E a você, que hoje lê esta dissertação, nós somos do tamanho dos nossos sonhos. A todos a vocês, muito obrigada!

*A curiosidade é o princípio de toda  
a inteligência.*

*(Fernanda Tassi, 2014)*

## RESUMO

A proposta deste estudo foi o de fazer uma análise exploratória do impacto da combinação de tratamentos termoquímicos de cromatização e de nitretação sobre as características da superfície dos aços SAE 1015, DIN C45Pb e DIN X40CrMoV5-1,. Os tratamentos duplos utilizaram duas sequências, cromatização seguida de nitretação e nitretação seguida por cromatização. O tratamento de cromatização em caixa utilizou uma mistura de pó consistindo de cromo, cloreto de sódio, cloreto de amônio e alumina, e ocorreu a 1000 °C por 1 h, e a nitretação por plasma ocorreu por 24,5 h a 470 °C em mistura de gás 45% N<sub>2</sub> + 55% H<sub>2</sub>, sendo avaliada também a sequência inversa de tratamento. As superfícies foram caracterizadas por microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), microdureza Vickers (HV), teste de riscamento e resistência à corrosão por névoa salina para tempo de 96 h de exposição. Resultados mostraram que a composição química do substrato tem impacto apenas na primeira etapa do tratamento duplo e que a temperatura do segundo tratamento determina as características finais das superfícies. Assim sendo, nas superfícies nitretadas e cromatizadas os nitretos de ferro formados na etapa de nitretação são substituídos por nitretos de cromo, Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, em consequência da interação do cromo com a superfície nitretada; as transformações no substrato acompanham a temperatura de cromatização (1000 °C). Nas superfícies cromatizadas e nitretadas, o carbeto Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> formado na primeira etapa permanece após etapa de nitretação convivendo com os nitretos formado durante a interação do nitrogênio depositado e à superfície enriquecida em cromo, Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Nesta sequência os parâmetros de nitretação causam uma redução de dureza do substrato de médio teor de carbono (DIN C45Pb e DIN X40CrMoV5-1) responsável pela queda de dureza medida nestas superfícies. Independente da sequência de processamento, tratamentos duplos levam a um aumento da espessura da camada superficial, mas praticamente eliminam a camada de difusão formada na primeira etapa. Um estudo preliminar de resistência à corrosão demonstrou que as superfícies nitretadas e após cromatizadas apresentaram melhor resistência à corrosão por névoa salina.

**Palavras-chave:** tratamento duplex, cromatização em caixa, nitretação por plasma, propriedades de superfície.



## ABSTRACT

This study explored the impact of applying combined thermochemical treatments to the characteristics of the surface of SAE 1015, DIN C45Pb and DIN X40CrMoV5-1 steels. Two double treatment sequence were analyzed cromatizing followed by nitriding and nitriding followed by cromatizing. Cromatizing was carried out by pack cementation at 1000 °C for 1 h using a powder mixture consisting of chromium, sodium chloride, ammonium chloride and alumina. Plasma nitriding for 24,5 h at 470 °C, used a gas mixture of 45% N<sub>2</sub>+55% H<sub>2</sub>. Surfaces were characterized by light microscopy, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) analysis, Vickers micro-hardness test, scratch test and salt spray up to 96 exposure hours. Results showed that the chemical composition of the substrate steel influences the first treatment of the sequence and that the temperature of the second treatment determines the final features of the surface. Nitrided and cromatized surfaces showed that the iron nitrides form during the first treatment were replaced by chromium nitrides, Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, as a consequence of the interaction of the chromium being deposited and the nitrogen rich surface; phase transformations in the substrate are determined by the cromatizing temperature (1000 °C). Surfaces exposed to cromatizing followed by nitriding formed the Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> carbide during the first treatment, which is still present after the second treatment together with Chromium nitrides, Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. This procedure results on a hardness decrease for the medium carbon steels (DIN C45Pb and DIN X40CrMoV5-1) which accounts for the reduction on the measured surface hardness. Regardless of the adopted surface treatment sequence, double treatments increased the surface layer thickness but reduce or even eliminate the diffusion layer. The preliminary study on corrosion resistance showed the nitride and cromatized surfaces to exhibit a better corrosion resistance.

**Key-words:** duplex treatment, pack chromizing, plasma nitriding, surface properties.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Tolerâncias usuais de aplicação em motores diesel, com relação a pressões atingidas, tempos dos ciclos de injeção, volume de combustível injetado por ciclo e folgas de montagem dos componentes [ROBERT BOSCH GMBH, 1994].	2
Figura 1.2. Amostra de aço DIN X40CrMoV5-1, tratado por nitretação a gás durante 72 h a 450 °C, apresentando a camada branca [autor].	3
Figura 2.1. Comparação das energias de ativação para difusão de átomo substitucional por vazios $Q_v$ e intersticial $Q_i$ [PORTER, KENNETH & SHERIF, 2008].	8
Figura 2.2. Micrografia de camada cromatizada em caixa, tratamento realizado por 1 h a 1000 °C em substrato de aço AISI 1020 [SANTOS, 2010].	11
Figura 2.3. Diagrama de fases do sistema binário Fe-Cr [ASM Vol.3, 1992].	12
Figura 2.4. Diagrama de fases do sistema binário C-Cr [ASM Vol.3, 1992].	13
Figura 2.5. Corte do diagrama de fases do sistema ternário C-Cr-Fe, seção isotérmica a 1000 °C [ASM Vol.3, 1992].	13
Figura 2.6. Esquema de cromatização em caixa. Elementos 1 e 2 base e tampa da caixa, 3 material vedante ou gás protetor, 4 mistura cromatizante, e 5 componentes a serem cromatizados [WANG & CHUANG, 2013].	14
Figura 2.7. Sequência de reações para cromatização em caixa, considerando cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) como ativador halogênico e cromo em pó (Cr) como elemento metálico para difusão.	15
Figura 2.8 Esquema de um forno de nitretação por plasma, apresentando a circulação do gás. a) etapa de aquecimento, b) etapa de resfriamento [ASM Vol.4, 1991].	17
Figura 2.9. a) Influência do teor dos elementos de liga na dureza dos aços após a nitretação (aço base 0,35% C, 0,30% Si, 0,70% Mn) [ASM Vol.4, 1991]. b) Influência do teor dos elementos de liga dos aços na camada nitretada medida a 400HV (8 horas de nitretação a 520 °C) [ASM Vol.4, 1991].	18
Figura 2.10. Diagrama de fases do sistema binário Fe-N [ASM Vol.3, 1992].	19
Figura 2.11. Imagens de microscopia ótica de aço baixa liga 30CrNiMo8 nitretado em gaiola catódica, nitretação por plasma a 520 e 550 °C por 5 horas, em 75% $\text{N}_2$ +25% $\text{H}_2$ [AHANGARANI et al., 2006].	19
Figura 2.12. Corte do diagrama de fases do sistema ternário Cr-Fe-N, seção isotérmica a 1000 °C [ASM Vol.3, 1992].	22

Figura 2.13. Corte do diagrama de fases do sistema ternário Cr-Fe-N, seção isotérmica a 567 °C [ASM Vol.3, 1992]. .....	22
Figura 3.1. Ilustração da sequência dos tratamentos de superfície realizados sobre os substratos de aços empregados. ....	25
Figura 3.2. Formato dos corpos de prova (escala da régua em mm). ....	25
Figura 3.3. Visualização da caixa empregada na cromatização sob vácuo [SANTOS, 2010]. ....	26
Figura 3.4. Forno industrial empregado para tratamento de cromatização. ....	27
Figura 3.5. Reator de plasma industrial empregado para tratamento de nitretação, modelo Abar, marca Ipsen. ....	28
Figura 3.6. Ilustração da disposição dos corpos de prova no reator de plasma industrial. ....	29
Figura 3.7. Ilustração da disposição dos corpos de prova nas caixas para cromatização. ....	29
Figura 3.8. Ilustração da disposição das caixas no forno industrial na região central do mesmo. ....	29
Figura 3.9. a) Microdurômetro Struers, modelo Duramin. b) Detalhe da ponteira de medição no corpo de prova. ....	32
Figura 3.10. Microscópio óptico, marca OLYMPUS, modelo QColor3. ....	33
Figura 3.11. Microscópio eletrônico de varredura de baixo vácuo, modelo FEI Quanta 200 Ambiental com sonda acoplada para análise de Energia Dispersiva de Raios X, marca Oxford modelo 6427. ....	34
Figura 3.12. Difratorômetro da marca Shimadzu XRD-7000 modelo MAXima empregado na caracterização das fases presentes nas camadas formadas. ....	34
Figura 3.13. Equipamento para realização do teste de riscamento, marca CSM Revetest. ....	36
Figura 3.14. Bancada para realização dos testes de névoa salina. ....	37
Figura 3.15. Esquema da disposição dos corpos de prova na bancada para realização do teste de névoa salina. ....	37
Figura 3.16. Disposição dos corpos de prova no suporte plástico para realização do teste de névoa salina. ....	37
Figura 3.17. Inclinação dos corpos de prova em relação ao eixo vertical de disponibilização das peças na bancada para realização do teste de névoa salina. ....	38
Figura 3.18. Imagem por microscópio eletrônico de varredura da seção transversal da camada gerada pelo tratamento de cromatização aplicado no substrato de aço	

DIN C45Pb, indicando as regiões de medições para cálculo da média da espessura da camada formada. ....	39
Figura 3.19. Medição de espessura da camada através da leitura do gráfico de perfil de dureza, para aço DIN C45Pb nitretado. ....	40
Figura 3.20. Imagem em microscópio óptico do percurso de dureza efetuado na amostra de aço SAE 1015 nitretado. a) condição de amostra polida, b) condição de amostra polida após realização do ataque químico para revelar as microestruturas analisadas. ....	40
Figura 3.21. Imagem por microscópio eletrônico de varredura a) do início do sulco gerado pelo teste de riscamento sobre o substrato de aço X40CrMoV5-1 com tratamento de cromatização, ampliação de 800 vezes, indicando região de transição entre camada e substrato, e a distância percorrida pelo elemento riscador para posterior leitura da profundidade do elemento conforme b) gráfico do ensaio de riscamento, com os pontos identificados na curva de profundidade do elemento riscador no eixo y e a distância percorrida até profundidade indicada no eixo x. ....	41
Figura 3.22. Imagem esquemática do penetrador Vickers [TELECURSO 2000, 1997]. ....	42
Figura 4.1. Espessura média da camada formada pela nitretação nos aços. ....	45
Figura 4.2. Perfil de dureza das superfícies nitretadas. a) aço SAE 1015, b) aço DIN C45Pb e c) aço DIN X40CrMoV5-1. ....	47
Figura 4.3. Diagrama de fases do sistema binário Fe-C [adaptado de ASM Vol.3, 1992] com representação em vermelho da temperatura empregada na nitretação. ....	48
Figura 4.4. Micrografia óptica das camadas nitretadas em comparação à condição de matéria-prima. ....	49
Figura 4.5. Micrografia eletrônica de varredura e perfil químico composicional semi-qualitativo das camadas nitretadas. ....	50
Figura 4.6. Difratoograma dos aços submetidos à nitretação (N) em comparação à condição de matéria-prima (MP). ....	52
Figura 4.7. Microdureza superficial média dos aços submetidos à nitretação em comparação à condição de matéria-prima. ....	53
Figura 4.8. Comparação entre a espessura média da camada e a profundidade da impressão do exame de dureza nas amostras nitretadas. ....	54
Figura 4.9. Espessura da camada formada pela cromatização nos aços. ....	55
Figura 4.10. Imagens MEV dos sulcos gerados pelo ensaio de riscamento sobre os substratos cromatizados. ....	55
Figura 4.11. Perfil de dureza da camada formada pela cromatização. a) aço SAE 1015, b) DIN C45Pb e c) aço DIN X40CrMoV5-1. ....	57

Figura 4.12. Diagrama CRC com representação esquemática da etapa de resfriamento aplicada no tratamento de cromatização, indicada pela curva em vermelho. a) aço SAE 1015, b) aço DIN C45Pb e c) aço DIN X40CrMoV5-1 [ROBERT BOSCH, 1973].	59
Figura 4.13. Micrografia óptica das camadas cromatizadas em comparação à condição de matéria-prima.	60
Figura 4.14. Micrografia eletrônica de varredura e perfil químico composicional semi-qualitativo das camadas cromatizadas.	61
Figura 4.15. Difratoograma dos aços submetidos à cromatização (C) em comparação à condição de matéria-prima (MP).	63
Figura 4.16. Detalhe do difratograma do aço DIN C45Pb submetido à cromatização (curva preta) sobreposto pelas curvas das fases CrN (azul), Cr <sub>2</sub> N (vermelha) e Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> (verde).	64
Figura 4.17. Microdureza superficial média dos aços submetidos à cromatização em comparação à condição de matéria-prima.	65
Figura 4.18. Comparação entre a espessura da camada e a profundidade da impressão do exame de dureza nas amostras cromatizadas.	65
Figura 4.19. Espessura média da camada formada pela aplicação do tratamento duplo de nitretação/cromatização (1015-SAE 1015; C45-DIN C45Pb; X40-DIN X40CrMoV5-1).	67
Figura 4.20. Espessura média da camada formada pela aplicação do tratamento duplo de cromatização/nitretação (1015-SAE 1015; C45-DIN C45Pb; X40-DIN X40CrMoV5-1).	67
Figura 4.21. Perfil de dureza da camada formada pelos tratamentos duplos. a) aço SAE 1015, b) aço DIN C45Pb e c) aço DIN X40CrMoV5-1.	68
Figura 4.22. Micrografia óptica das camadas formadas pelo tratamento duplo de nitretação/cromatização em comparação à condição de nitretação.	70
Figura 4.23. Micrografia óptica das camadas formadas pelo tratamento duplo de cromatização/nitretação em comparação à condição de cromatização.	71
Figura 4.24. Micrografia eletrônica de varredura das camadas formadas pelos tratamentos de nitretação e nitretação/cromatização.	72
Figura 4.25. Micrografia eletrônica de varredura das camadas formadas pelos tratamentos de cromatização e cromatização/nitretação.	73
Figura 4.26. Micrografia eletrônica de varredura da camada mista gerada pelo tratamento de nitretação/cromatização aplicado sobre substrato de aço DIN C45Pb.	74
Figura 4.27. Perfil químico semi-qualitativo das camadas formadas pelos tratamentos duplos.	75

Figura 4.28. Variação entre o gradiente químico verificado na camada mista nas amostras processadas com duplo tratamento, entre a região mais externa(ext) e interna(int) da camada. ....	76
Figura 4.29. Difrátograma dos aços submetidos ao tratamento duplo de nitretação/cromatização (NC) em relação à nitretação (N). ....	78
Figura 4.30. Difrátograma dos aços submetidos ao tratamento duplo de cromatização/nitretação (CN) em relação à cromatização (C). ....	79
Figura 4.31. Microdureza superficial média dos aços submetidos aos tratamentos duplos em comparação aos tratamentos simples. ....	80
Figura 4.32. Comparação entre a espessura da camada e a profundidade da impressão do exame de dureza nas amostras nitretadas/cromatizadas. ....	81
Figura 4.33. Comparação entre a espessura da camada e a profundidade da impressão do exame de dureza nas amostras cromatizadas/nitretadas. ....	81
Figura 4.34. Visualização das amostras de aço nas condições de matéria-prima e com aplicação dos tratamentos simples e duplos após realização de ensaio de névoa salina com 96 horas de exposição. ....	84
Figura A1. Gráfico obtido do ensaio de riscamento com elemento riscador de diamante sobre o substrato de DIN X40CrMoV5-1 após tratamento de cromatização em caixa a vácuo. FN: força de atrito / EA: emissão acústica / CA: coeficiente de atrito / FA: força de atrito / PP: profundidade de penetração. ....	94
Figura A2. Imagens do sulco gerado pelo teste de riscamento sobre os substratos de aço pela aplicação dos tratamentos simples. ....	95
Figura A3. Imagens do sulco gerado pelo teste de riscamento sobre os substratos de aço pela aplicação dos tratamentos duplos. ....	96
Figura A4. Visualização das amostras de aço SAE 1015 após realização de ensaio de névoa salina com 0, 2, 6, 24 e 96 horas de exposição. ....	97
Figura A5. Visualização das amostras de aço DIN C45Pb após realização de ensaio de névoa salina com 0, 2, 6, 24 e 96 horas de exposição. ....	98
Figura A6. Visualização das amostras de aço DIN X40CrMoV5-1 após realização de ensaio de névoa salina com 0, 2, 6, 24 e 96 horas de exposição. ....	99

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Influência dos elementos de liga nos aços [adaptado de VILLARES METALS, 2003].	9
Tabela 2.2. Tipos de carbeto presentes no sistema ternário C-Fe-Cr [KUO, 1953].	12
Tabela 3.1. Composição química dos aços com relação aos principais elementos químicos presentes [wt%].	24
Tabela 3.2. Pós presentes na mistura cromatizante.	26
Tabela 3.3. Técnicas de caracterização empregadas para as amostras tratadas.	30
Tabela 3.3. Continuação.	31
Tabela 4.1. Composição química semi-quantitativa na seção transversal considerando a região da camada externa para os aços nitretados.	51
Tabela 4.2. Composição química semi-quantitativa na seção transversal considerando a região da camada externa para os aços cromatizados.	62
Tabela A1. Relação dos cartões PDF empregados nas análises DRX.	93

## LISTA DE ABREVIATURAS

~	aproximadamente.
at%	Percentual em átomos.
CVD	Deposição química em fase vapor.
DRX	Difração de Raios X.
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (sonda acoplada ao MEV).
ETD	Detector de elétrons secundários (detector acoplado ao MEV).
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i> (centro internacional para dados de difração).
JPCDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> (comissão mista sobre padrões de difração de pós).
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
MO	Microscopia óptica.
PVD	Deposição física em fase vapor.
SSD	Detector de elétrons retro-espalhados (detector acoplado ao MEV).
CRC	Curva Tempo x Temperatura x Transformação em resfriamento contínuo
u.a.	Unidade arbitrária.
wt%	Percentual em peso.



## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	v
RESUMO .....	vii
ABSTRACT .....	viii
LISTA DE FIGURAS .....	ix
LISTA DE TABELAS .....	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xv
SUMÁRIO.....	xvi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJETIVO GERAL .....	5
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	5
1.3. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO .....	6
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	7
2.1. DIFUSÃO .....	7
2.2. OS AÇOS E A INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA .....	8
2.3. ENDURECIMENTO SUPERFICIAL DOS AÇOS.....	10
2.3.1. Tratamento de cromatização .....	10
2.3.2. Tratamento de nitretação .....	15
2.3.4. Tratamento duplo de cromatização/nitretação e nitretação/cromatização ....	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1. AÇOS, PÓS DA MISTURA CROMATIZANTE E PARÂMETROS DOS TRATAMENTOS ....	24
3.2. PROCESSAMENTO DAS SUPERFÍCIES .....	28
3.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS FORMADAS .....	30
3.3.1. Microdureza .....	31
3.3.2. Microestrutura, espessura das camadas e composição química.....	32
3.3.3. Caracterização das fases formadas .....	34

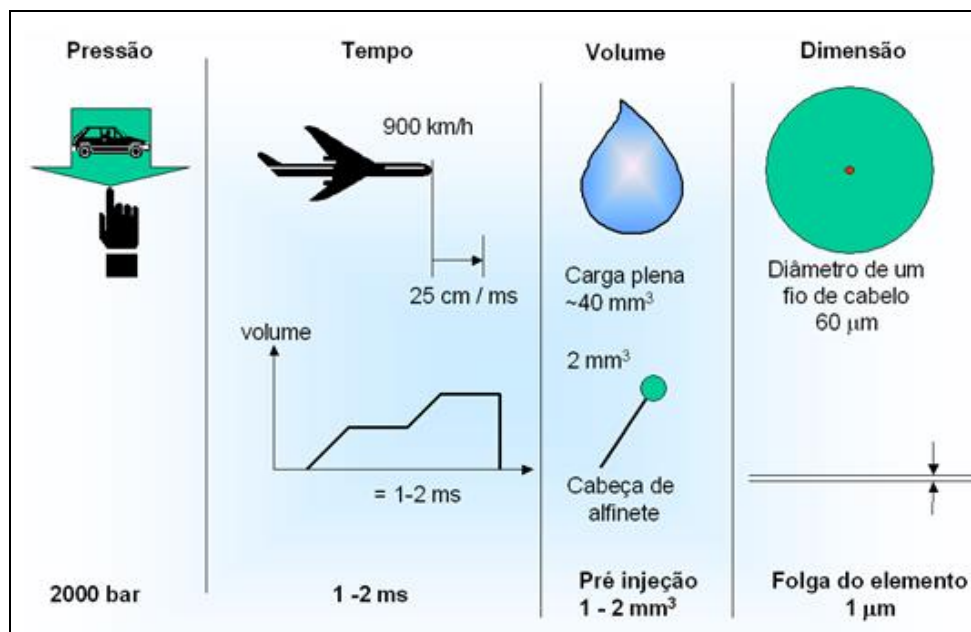
3.3.4. Teste de riscamento .....	35
3.3.5. Resistência à corrosão .....	36
3.3.6. Medição da espessura das camadas.....	38
3.3.7. Cálculo da profundidade de indentação .....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
4.1. SUPERFÍCIES NITRETADAS .....	45
4.2. SUPERFÍCIES CROMATIZADAS .....	55
4.3. SUPERFÍCIES COM DUPLO PROCESSAMENTO .....	66
4.4. NÉVOA SALINA .....	82
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	85
6. TRABALHOS FUTUROS .....	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	88
ANEXOS .....	93
A1. CARTÕES EMPREGADOS NAS ANÁLISES DRX .....	93
A2. TESTE DE RISCAMENTO .....	94
A3. NÉVOA SALINA.....	97

## 1. INTRODUÇÃO

Uma das maiores necessidades do ser humano é a mobilidade, e associado a esta demanda existe um mercado direcionado ao transporte de bens de consumo, que objetiva transportar bens de formas mais rápida, eficiente, silenciosa, com menor consumo de combustível, com reduzida emissão de gases tóxicos e materiais particulados na atmosfera [DIESEL NET, 2013]. Uma das consequências desta demanda é a exigência de que os sistemas mecânicos presentes nos veículos tenham durabilidade elevada para redução dos custos de manutenção e impacto ambiental de seu descarte.

Neste direcionamento de mercado, muitos estudos vêm sendo realizados, especialmente com relação à melhora das propriedades mecânicas das peças constituintes dos motores, o que pode ser obtido pela aplicação de tratamentos de superfície, proporcionando a obtenção de propriedades completamente distintas entre as camadas externas e as regiões centrais (de núcleo) das peças. Em geral estes tratamentos objetivam o aumento da resistência ao desgaste, e a corrosão em ampla gama de temperaturas. Estatísticas em países desenvolvidos já demonstravam em 1992 que entre 1 e 5% de seus PIB (produto interno bruto) eram gastos, direta ou indiretamente, decorrente de desgastes, e estimava-se que cerca de 20% destas perdas poderiam ser evitadas com aplicação de conhecimentos já existentes sobre desgaste, atrito e lubrificação presentes à época [CZICHOS, 1992].

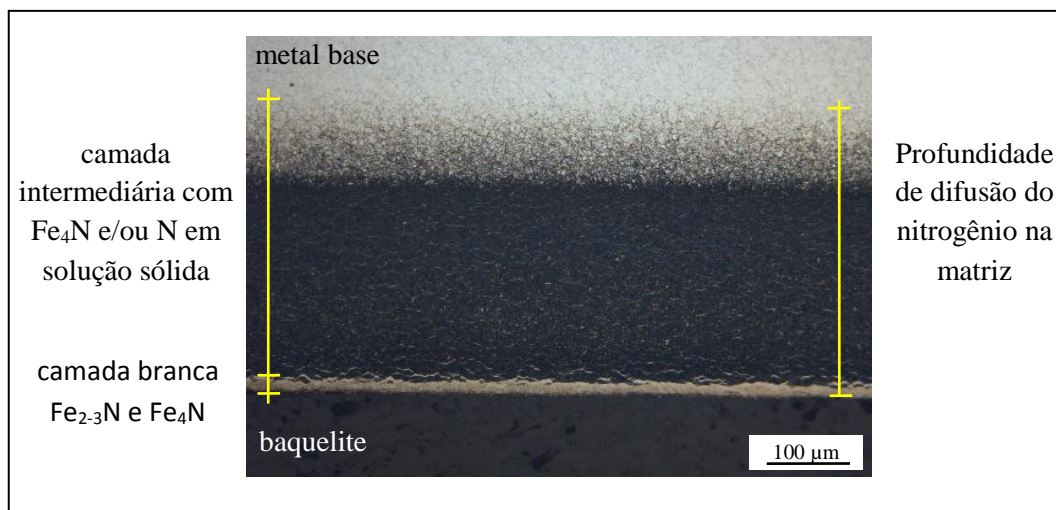
A necessidade de tratamentos de superfície também se aplica aos motores diesel, pois parte dos componentes trabalha sobre pressões da ordem de 2100 a 2500 bar, e com tolerâncias de montagem da ordem de micrômetros (Figura 1.1). Assim as peças precisam ao mesmo tempo ser extremamente duras e resistentes ao desgaste e manter elevados patamares em seu núcleo, sendo um exemplo o emprego de componentes fabricados em aço, exibindo uma dureza de núcleo na faixa de 350 HV e dureza na camada externa de 800 HV.



**Figura 1.1.** Tolerâncias usuais de aplicação em motores diesel, com relação a pressões atingidas, tempos dos ciclos de injeção, volume de combustível injetado por ciclo e folgas de montagem dos componentes [ROBERT BOSCH GMBH, 1994].

Um exemplo de aplicação dos processos de tratamentos de superfícies nesta área é a nitretação. No decorrer da história de sua aplicação, passou por cinco diferentes formas de realização, indo da nitretação a gás convencional sem controle (1918), para iônica (1939), banho de sal (1953), gás com controle automático de pressão (1985) e iônica por plasma pulsado (1985) [VENDRAMIM, 2014].

Durante a nitretação, usualmente realizada em temperaturas entre 400 e 580 °C, o nitrogênio difunde para o interior da peça. As temperaturas de processamento são baixas o suficiente para que a microestrutura inicial do núcleo da peça seja praticamente inalterado, o que não é o caso da cromatização, por exemplo, que é realizada em temperaturas entre 900 e 1050 °C. Na nitretação, nitretos precipitam na superfície criando uma camada tratada com as propriedades desejadas. Usualmente a camada tratada apresenta duas regiões: i) a primeira, mais externa, denominada de camada branca formada por  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  e  $\text{Fe}_4\text{N}$  de espessura da ordem de 5 a 10 µm e elevada dureza; e ii) a segunda chamada camada de difusão, na qual os nitretos do tipo  $\text{Fe}_4\text{N}$  estão dispersos na matriz e/ou nitrogênio em solução sólida, sendo que esta segunda parte da camada possui uma dureza menor que a da camada branca, porém maior que a da matriz (Figura 1.2). A combinação destas três regiões perfaz a profundidade total de difusão do elemento nitrogênio no metal base [ASM Vol.4, 1991].



**Figura 1.2.** Amostra de aço DIN X40CrMoV5-1, tratado por nitretação a gás durante 72 h a 450 °C, apresentando a camada branca [autor].

A camada nitretada apresenta durezas da ordem de 800 a 1200 HV, e normalmente elevada resistência ao desgaste abrasivo e adesivo, reduz significativamente os coeficientes de atrito em aplicações típicas, e é resistente à tribooxidação bem como a corrosão por névoa salina e ambiente industrial [ROBERT BOSCH, 2003; DÍAZ-GUILLÉN et al., 2013; DA COSTA, 2011; KIM et al., 2003].

Pensando-se em vantagens econômicas e ambientais, o processo de nitretação por plasma consegue reunir qualidades sob os dois aspectos. A cinética das reações produzidas pelo plasma permite que a nitretação ocorra em faixas de temperatura inferiores às necessárias para os processos convencionais empregando menor energia, e por utilizar baixas quantidades de nitrogênio e hidrogênio, estes quando descartados se integram ao ar atmosférico sem gerar poluição [BALLES, 2004].

Apesar de já conhecido e aplicado desde a década de 30, foi somente a partir da década de 80, com o desenvolvimento da tecnologia a vácuo possibilitando o tratamento por plasma, que a nitretação começou a se tornar mais presente na indústria automobilística, é amplamente empregado em componentes acasalados que trabalham com folgas micrométricas, sendo alguns exemplos as agulhas e bicos injetores, além de anéis, pinos e válvulas.

Concomitantemente, outros processos de tratamento de superfície foram desenvolvidos, como por exemplo, a cromatização. Este processo é realizado a temperaturas elevadas, tipicamente entre 900 e 1050 °C, e tem por objetivo a alteração da composição química da superfície de um componente pela difusão de cromo no metal base (substrato). Do ponto de vista de aplicação, o processo tem por objetivo

conferir proteção aos componentes contra corrosão a quente, desgaste e oxidação em ambientes industriais e, de elevadas temperaturas. Exemplos de aplicações industriais são o uso em alavancas, pinos de transmissão de movimento e varetas automotivas, e em lâminas de turbinas a gás.

Em geral é realizado em aços que contenham teor de carbono maior que 0,6%, mas alguns estudos têm sido realizados para cromatização de aços com teores de carbono na ordem de 0,1 e 0,2% em peso, visando o incremento da resistência à corrosão a altas temperaturas, e com teores de carbono entre 0,3 e 0,6% em peso para a obtenção de camadas resistentes ao desgaste e a corrosão [LEE & DUHM, 2004].

Para temperaturas de tratamentos usuais da ordem de 900 a 1050 °C, em substratos com teores de carbono de pelo menos 0,6%, são geradas camadas contendo carbeto de cromo de cerca de 1 a 15 µm de espessura, com durezas da ordem de 2000 HV [SANTOS, 2010]. Para teores entre 0,3 e 0,6% as durezas são um pouco reduzidas atingindo 1800 HV [LEE & DUHM, 2004]. Pequenas alterações dimensionais e de forma podem ocorrer neste tratamento, sendo que não são facilmente corrigidas devido à extrema dureza e a reduzida espessura da camada tratada.

Estudos recentes com relação às propriedades dos aços cromatizados em diferentes temperaturas e com pressões não controladas têm apresentado resultados favoráveis à melhora da resistência à corrosão [LEE et al., 2002; KIM et al., 2003 e LEE et al., 2004] e ampliado o entendimento dos mecanismos de difusão e de cinética de cromatização em caixa dos componentes [CHEN & WANG, 1999 e SEM, 2005].

A cromatização em caixa sob condições de vácuo se apresenta como alternativa aos processos tradicionais, pois além de eliminar a necessidade de emprego de gás de proteção durante o tratamento para evitar a oxidação, apresenta elevada profundidade de camada de carbeto e de elevado percentual de cromo mesmo empregando quantidades reduzidas de reagentes no tratamento [SANTOS, 2010].

Recentes pesquisas têm avaliado a influência da nitretação em ligas de ferro quando realizada após a cromatização por processos de deposição química e física (CVD, PVD). Estudos demonstram que a cromatização por eletrodeposição com posterior nitretação por plasma a 520 °C por 20 h resulta em uma superfície tratada com 1200 HV de dureza na camada de nitreto e carbeto e 400 HV na região rica em cromo em solução sólida para um substrato com dureza da ordem de 300 HV. As camadas apresentaram espessura média menor que 5 µm para carbeto de cromo, e de 6 µm para os nitretos. Estas camadas originaram aumento de 60 vezes na resistência a corrosão,

pelo teste de névoa salina, frente às camadas obtidas apenas com deposição de cromo [KIM et al., 2003].

Neste sentido, propôs-se neste trabalho um estudo exploratório e de viabilidade de realização de tratamentos sequenciais de nitretação/cromatização e cromatização/nitretação, para identificar procedimento que permita melhorar as características da superfície tratada. Em princípio, na cromatização/nitretação, espera-se que a presença de cromo contribua na melhoria nas propriedades mecânicas e ainda na resistência à corrosão em comparação com amostras somente nitretadas. Sabe-se também, que similarmente ao carbono, a presença de nitrogênio na liga pode levar à formação de nitretos no processo de cromatização, equivalente à formação dos carbetos na camada dura, esperado no caso da nitretação/cromatização. Por isso a sequência de tratamento nitretação/cromatização foi também testada.

### **1.1. OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral deste trabalho foi o estudo exploratório e de viabilidade de tratamentos sequenciais de nitretação/cromatização e cromatização/nitretação, em aço baixo carbono SAE 1015, aço médio carbono DIN C45Pb e aço média liga DIN X40CrMoV5-1.

### **1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Para atingir o objetivo geral deste trabalho os seguintes objetivos específicos precisaram ser atingidos:

1. Avaliar a resposta dos diferentes aços tratamentos simples de superfície em etapa única de cromatização em caixa em forno sob condições de vácuo e nitretação por plasma.
2. Avaliar o impacto da sequência dos tratamentos duplos cromatização/

nitretação e nitretação/cromatização em função da composição química dos aços.

3. Confrontar os resultados dos tratamentos duplos e simples e discuti-los com base na literatura científica.
4. Avaliar de forma preliminar resistência à corrosão por névoa salina das superfícies expostas a tratamentos duplos utilizando diferentes sequências de processamento.

### **1.3. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO**

Esta dissertação foi organizada nos seguintes capítulos:

- Capítulo 1: contextualização, justificativas e objetivos do trabalho.
- Capítulo 2: Fundamentação teórica sobre nitretação por plasma, cromatização em caixa, análise prévia das fases esperadas nos tratamentos duplos e pesquisas recentes na área.
- Capítulo 3: Materiais, métodos e parâmetros de processo empregados na realização dos tratamentos e ensaios.
- Capítulo 4: Resultados e discussão dos resultados obtidos.
- Capítulo 5: Considerações finais.
- Capítulo 6: Sugestões para trabalhos futuros.



## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

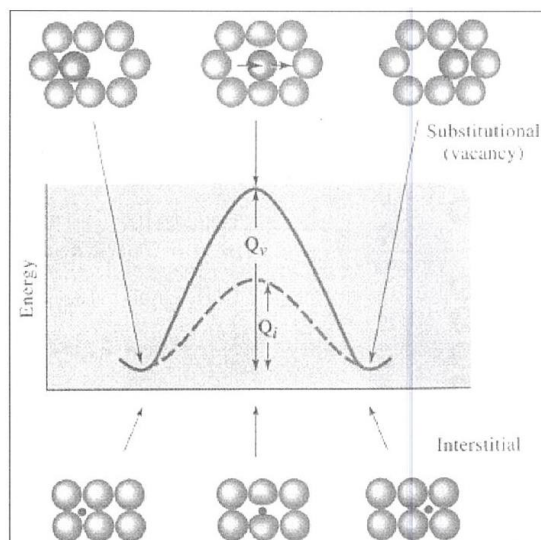
Esta seção abordará alguns aspectos teóricos fundamentais para a compreensão deste trabalho.

### 2.1. DIFUSÃO

Difusão é o processo no qual átomos ou moléculas se movimentam nos gases, líquidos ou sólidos decorrente da agitação térmica do material. Na presença de um gradiente de composição química, este processo ocorre sempre de forma espontânea visando à redução da energia livre de um sistema, equalizando a composição. Para que isto ocorra em um sólido cristalino, o átomo deve se mover de uma posição para outra na estrutura do cristal necessitando ultrapassar uma barreira de energia, denominada energia de ativação. Além disto, no caso de átomos substitucionais, deve haver posições livres na estrutura (lacunas) para onde o átomo possa se realocar.

Para que este processo seja efetivo, é necessário então fornecer uma energia ao sistema, denominada energia de ativação, que aumentará a vibração térmica dos átomos e a concentração de lacunas na estrutura cristalina [PORTER, KENNETH & SHERIF, 2008].

A difusão dos átomos pode ocorrer de duas formas, dependendo do tamanho do átomo: intersticial e substitucional. A intersticial possui maior facilidade de ocorrer (maior difusividade) quando comparada a substitucional principalmente por não necessitar de vacâncias para ocorrer. A Figura 2.1 apresenta esta diferenciação. Assim, neste trabalho, temos os átomos de cromo (raio atômico 0,125 nm) que serão adicionados aos substratos de aço por difusão substitucional e os de nitrogênio (raio atômico 0,055 nm) por difusão intersticial. Isto ocorre devido ao fato do tamanho dos átomos de cromo ser equivalentes aos de ferro (elemento em maior percentual presente nos aços, de raio atômico 0,124 nm). Já os átomos de nitrogênio apresentam um raio atômico pequeno se comparado aos de ferro.



**Figura 2.1.** Comparação das energias de ativação para difusão de átomo substitucional por vazios  $Q_v$  e intersticial  $Q_i$  [PORTER, KENNETH & SHERIF, 2008].

## 2.2. OS AÇOS E A INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA

Os aços geralmente são classificados quanto à sua composição química, estrutura ou propriedades/aplicações. Uma classificação simples com relação à composição química divide os aços em ligados e ao carbono, podendo estes ser em baixa, média e alta liga e baixo, médio e alto carbono. No caso deste trabalho teremos um aço baixo carbono (SAE 1015), um médio carbono (DIN C45Pb) e um aço média liga (DIN X40CrMoV5-1).

Os aços para beneficiamento incluem-se entre os aços para construção mecânica, e caracterizam-se por um teor de carbono geralmente situado acima de 0,25%, podendo ser ligados ou não. São empregados na fabricação de peças que requerem uma boa combinação de resistência mecânica e tenacidade, com valores relativamente uniformes em toda a seção ou até certa profundidade. Essas propriedades são obtidas por meio de têmpera e revenimento, e varia dependendo dos elementos de liga presentes na composição química do aço.

A têmpera é um tratamento de endurecimento, capaz de produzir aumento das propriedades mecânicas, provocando, porém, uma redução da tenacidade e ductilidade. O revenimento tem por fim abrandar os efeitos da têmpera, melhorando a tenacidade e ductilidade com um prejuízo relativamente pequeno das propriedades mecânicas.

A inclusão de elementos químicos nos aços tem por finalidade alterar as propriedades do mesmo, quer seja com relação às propriedades mecânicas, elétricas, químicas, magnéticas, térmicas ou a combinação destas. A Tabela 2.1 apresenta um resumo das alterações proporcionadas pelos principais elementos de liga presentes nos aços utilizados neste trabalho.

**Tabela 2.1.** Influência dos elementos de liga nos aços [adaptado de VILLARES METALS, 2003].

Elemento	Símbolo	Influência nos Aços
Carbono	C	É o elemento de liga mais importante nos aços, formando compostos ou fases que permitem garantir resistência mecânica e ao desgaste. Sua inclusão gera aços de elevadas durezas, além de elevar a temperabilidade, a dureza final da martensita, e a resistência mecânica.
Chumbo	Pb	Quando adicionado nas ligas não se dissolve no ferro, mas espalha-se uniformemente na matriz na forma de partículas pequenas. Em função disto pequenas adições da ordem de 0,2% são suficientes para melhorar a usinabilidade dos aços, agindo como lubrificante e auxiliando na quebra de cavaco sem prejudicar fortemente as demais propriedades mecânicas da liga.
Cromo	Cr	Aumenta a resistência à corrosão e à oxidação, eleva a dureza dos aços e sua resistência ao desgaste, quando ligados na forma de carbonetos. Melhora ainda a resistência mecânica a altas temperaturas.
Manganês	Mn	Ajuda a diminuir a influência negativa do enxofre nos aços; é desoxidante e aumenta a forjabilidade. Reduz a temperatura de aquecimento necessária para realização de tratamento térmico de têmpera e auxilia a diminuir as distorções geradas por ela na matriz.
Molibdênio	Mo	Auxilia a diminuir o crescimento do grão durante a realização dos tratamentos térmicos, aumenta a profundidade de têmpera, eleva a dureza e a resistência a quente, melhora a resistência à corrosão nos aços inoxidáveis, e em aços de alta liga aumenta a resistência ao desgaste e a corrosão.
Nitrogênio	N	Em aços inoxidáveis austeníticos auxilia na estabilização da estrutura, aumenta a dureza e o limite de escoamento. Quando aplicado como camada de revestimento eleva a resistência ao desgaste erosivo e corrosivo.
Vanádio	V	Semelhante ao molibdênio, ajuda a diminuir o crescimento do grão durante a realização dos tratamentos térmicos. Aumenta a temperabilidade. Permite uma boa resistência ao revenimento e promove endurecimento secundário.

## **2.3. ENDURECIMENTO SUPERFICIAL DOS AÇOS**

A fim de atender às demandas crescentes de desempenho impostas pelas novas tecnologias, as propriedades dos revestimentos vêm sendo otimizadas, e características inviáveis ou de difícil obtenção com as tecnologias do passado vem se tornando cada vez mais usuais na indústria.

Através de tratamentos de superfícies, componentes estruturais com características multifuncionais como maior resistência ao desgaste, a corrosão e elevada durabilidade estão sendo alcançadas.

Camadas criadas por difusão estão presentes quando o material é adicionado à superfície da peça pela difusão dos átomos do novo elemento no material base. Exemplos de materiais (elementos de liga) adicionados por este processo são o nitrogênio e o cromo, empregados neste trabalho.

Para isso, a temperatura de processamento podem estar abaixo ou acima da temperatura de transformação das fases do ferro. Se estas estiverem acima (ex. boretação e cromatização acima de 800°C) e o resfriamento for realizada rapidamente após o tratamento de difusão (têmpera), o substrato é também endurecido pela formação de martensita, sendo geralmente empregado posteriormente um tratamento térmico de revenimento para alívio das tensões residuais. No caso das temperaturas abaixo da temperatura de mudança de fases, por exemplo nitretação, a estrutura do material não será alterada, não sendo necessária realização de tratamentos posteriores.

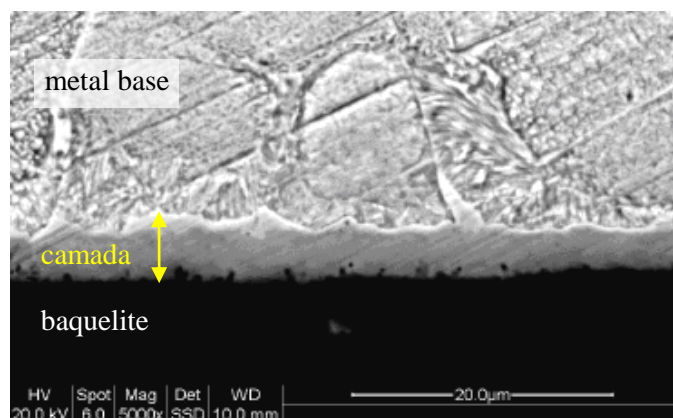
As características das camadas de difusão resultantes dependem do tipo de elemento ou elementos a serem difundidos, da composição do substrato, e do processo empregado, podendo em alguns casos também depender da velocidade de resfriamento devido à queda da solubilidade, por exemplo do nitrogênio, com a temperatura.

### **2.3.1. Tratamento de cromatização**

A cromatização de um material é a consequência do processo de difusão do cromo da superfície do material para seu núcleo. No caso de um aço, ela ocorre através de reações simultâneas, sendo as principais a supersaturação da matriz, formação de carbeto de cromo e geração de tensões residuais, podendo elas ocorrer isoladamente ou

em conjunto.

A camada cromatizada (Figura 2.2) possui elevada resistência mecânica e induz tensões residuais compressivas nas camadas mais externas da peça tratada, através da distorção gerada no reticulado da matriz [SAMUEL & LOCKINGTON, 1951 e LEFERINK & HUIJBREGTS, 1993].



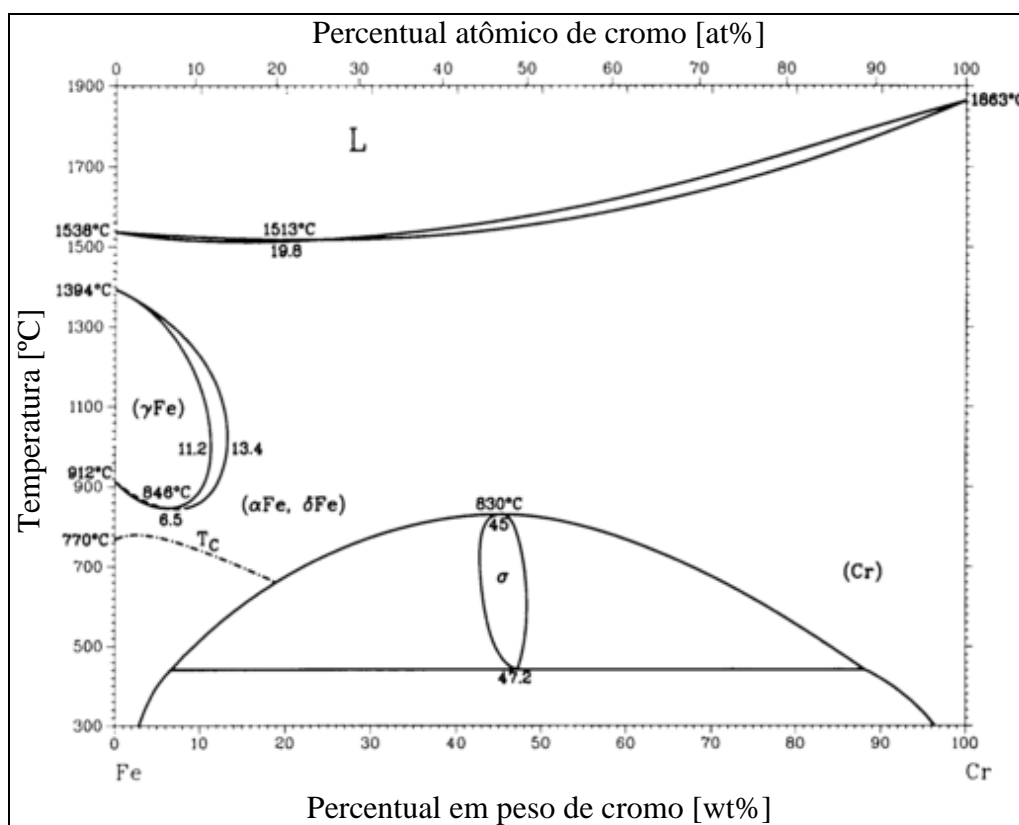
**Figura 2.2.** Micrografia de camada cromatizada em caixa, tratamento realizado por 1 h a 1000 °C em substrato de aço AISI 1020 [SANTOS, 2010].

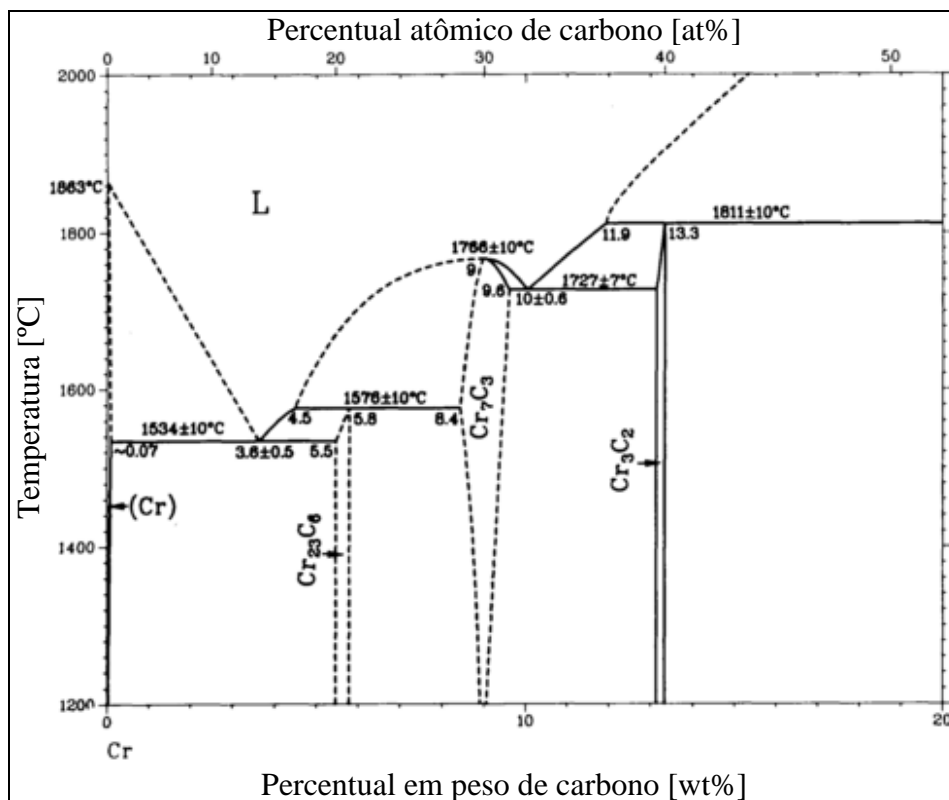
A profundidade de difusão do cromo na matriz de Fe-C depende de características de processamento como tempo, temperatura, teor de cromo na mistura cromatizante, e da composição química do material que compõe o substrato [LEE & DUHM, 2004].

A presença dos elementos de liga nos aços gera expansões ou contrações dos campos austeníticos e ferríticos, além de deslocar as curvas de transformação e formação de novas fases [SAMUEL & LOCKINGTON, 1951 e LEFERINK & HUIJBREGTS, 1993]. No caso específico do cromo, este elemento tende a contrair o campo austenítico (Figura 2.3) favorecendo a formação de carbeto, como por exemplo  $(Cr,Fe)_3C$ ,  $(Cr, Fe)_{23}C_6$  e  $(Cr,Fe)_7C_3$ , com características estruturais apresentadas na Tabela 2.2, e apresentado sua probabilidade de ocorrência baseado nos percentuais dos elementos conforme diagramas de fases nas Figuras 2.4 e 2.5.

**Tabela 2.2.** Tipos de carbeto presentes no sistema ternário C-Fe-Cr [KUO, 1953].

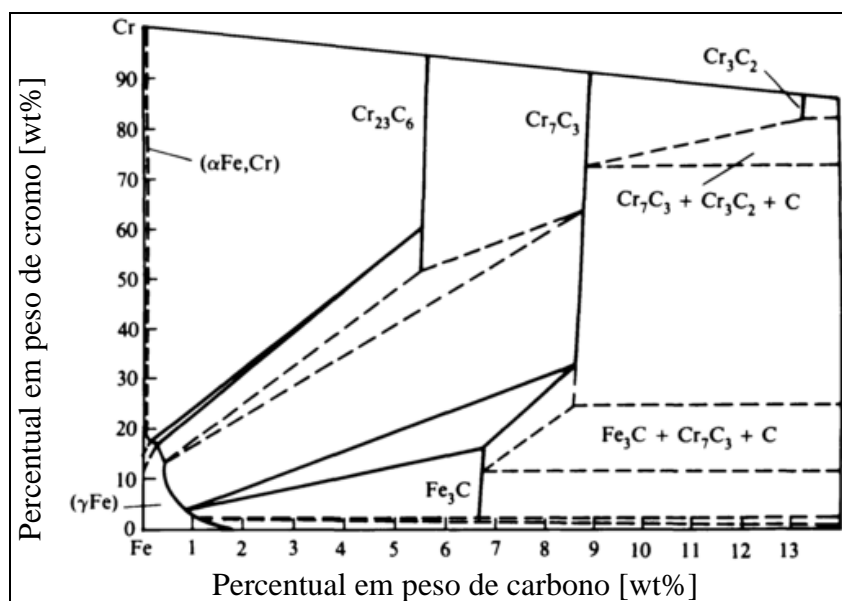
Carbeto	Rede de Bravais	Parâmetro de reticulado [Å]	Poder de dissolução do Cr [peso]
$(\text{Cr,Fe})_3\text{C}$	Ortorrômbica	a=2,8664 b=5,0790 c=6,7300	18%
$(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$	Cúbica	a=1,6400	35%
$(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$	Hexagonal	a=13,980 b=4,5230	50%

**Figura 2.3.** Diagrama de fases do sistema binário Fe-Cr [ASM Vol.3, 1992].



**Figura 2.4.** Diagrama de fases do sistema binário C-Cr [ASM Vol.3, 1992].

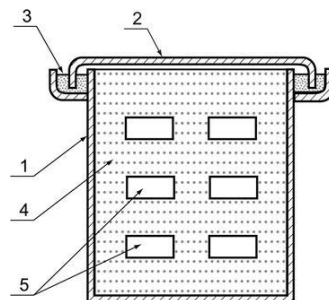
Neste trabalho foi utilizado temperatura de cromatização de 1000 °C. Conforme corte do diagrama C-Cr-Fe apresentado na Figura 2.5, espera-se que sejam verificados nos difratogramas a presença de carbeto de cromo formados durante o tratamento.



**Figura 2.5.** Corte do diagrama de fases do sistema ternário C-Cr-Fe, seção isotérmica a 1000 °C [ASM Vol.3, 1992].

O processo de cromatização mais conhecido e amplamente empregado é o do

tipo em caixa (*pack cementation*). Este tratamento é realizado em uma caixa vedada dentro de um forno ao ar ou forno de retorta com atmosfera de gás inerte/redutora, sendo empregado geralmente o argônio (Figura 2.6).

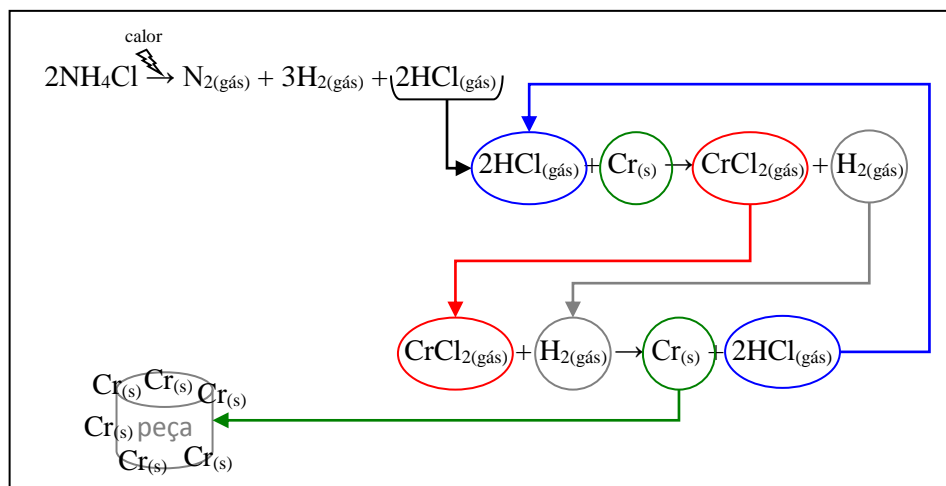


**Figura 2.6.** Esquema de cromatização em caixa. Elementos 1 e 2 base e tampa da caixa, 3 material vedante ou gás protetor, 4 mistura cromatizante, e 5 componentes a serem cromatizados [WANG & CHUANG, 2013].

Os componentes a serem cromatizados são imersos em uma mistura de pó cromatizante e vedados na caixa formando o *pack* (pacote). A mistura de pó cromatizante consiste de um metal fonte de cromo, um ativador e um diluente inerte para prevenir que as partículas de pó da mistura sinterizem no componente.

Na temperatura de processamento, o ativador halogênico reage com o metal fonte de cromo e forma um componente gasoso que difunde via gasosa até a superfície do substrato. Quando este gás se decompõe, normalmente na superfície a ser tratada, o ativador e o cromo são liberados, e assim, o cromo, é depositado na superfície do substrato. Na sequência o ativador volta para a fase gasosa para reagir novamente com o metal fonte de cromo [COSTA et al., 1996]. A Figura 2.7 apresenta esquematicamente esta interação.





**Figura 2.7.** Sequência de reações para cromatização em caixa, considerando cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) como ativador halogênico e cromo em pó ( $\text{Cr}$ ) como elemento metálico para difusão.

Não foi encontrada na literatura quantidade significativa de informação com relação à cromatização em caixa empregando processo em forno sob condições de vácuo (a ser empregado neste trabalho), porém estudo recente demonstra que o tratamento sob condições de vácuo gera camadas semelhantes ao processo em caixa com atmosferas protetivas, porém em tempo reduzido, além da formação de fases do tipo  $\text{Cr}_x\text{N}_y$  na camada [SANTOS, 2010]. Em virtude deste menor tempo de tratamento, foi empregado o processo em condições de vácuo para cromatização, objetivando tempos menores de exposição da caixa as temperaturas elevadas de tratamento.

### 2.3.2. Tratamento de nitretação

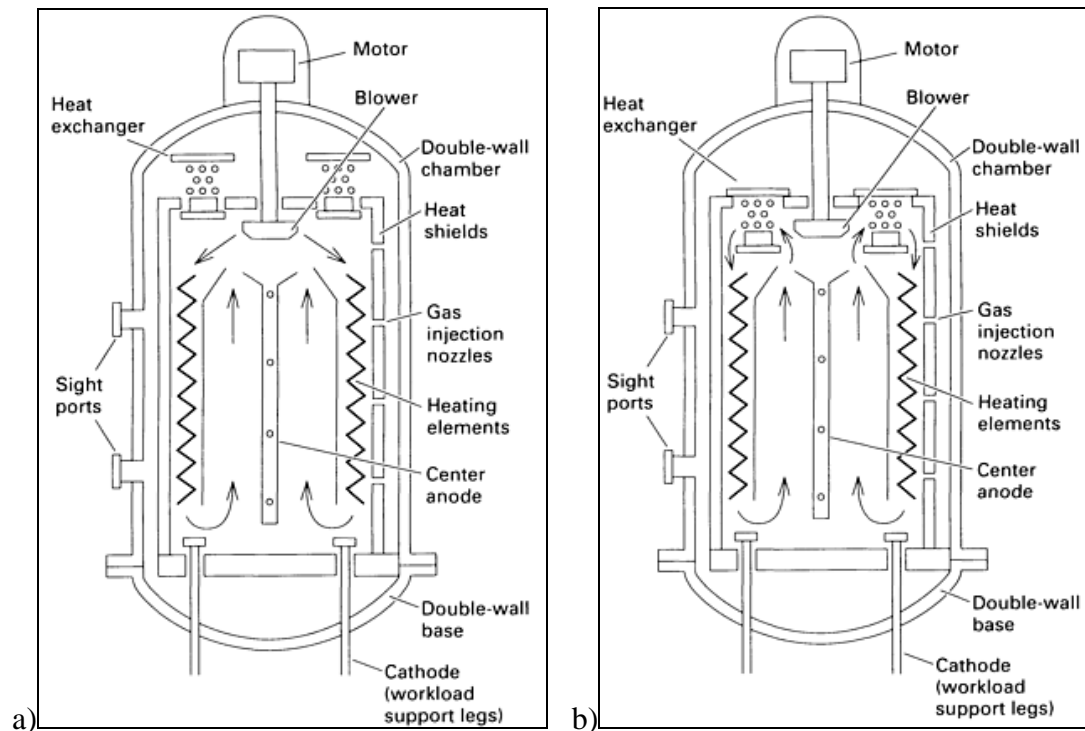
A nitretação pode ser realizada em forno ou leito fluidizado (gasoso), por via líquida (banho de sal fundido) e ainda por plasma. Destes processos, nos ateremos ao terceiro que é o método aplicado neste trabalho.

A nitretação por plasma é um processo de tratamento termo-químico que confere endurecimento superficial pela incorporação de nitrogênio formando uma camada de nitretos na superfície do material. Por ser totalmente automatizado confere a possibilidade de realização de processos com parâmetros e resultados repetitivos.

Conhecida inicialmente como nitretação de descarga luminescente ou nitretação iônica, a nitretação por plasma surgiu no mercado em meados da década de 1960, se tornando um processo industrial por volta de 1985. É considerada uma extensão dos processos de nitretação convencionais empregando a física de descarga elétrica luminescente (plasma). No interior de um forno a vácuo, uma diferença de potencial é aplicada entre as amostras e a parede da câmara de vácuo para formar um plasma, entre os eletrodos (amostra) e as paredes da câmara de vácuo.

No processo, a amostra é bombardeada por íons e espécies ativas de elevada reatividade provenientes da descarga elétrica em uma mistura gasosa normalmente constituída de  $N_2$  e  $H_2$ . Em geral, este endurecimento superficial aumenta a resistência à corrosão, ao desgaste e à fadiga da peça tratada [WANKE, 2003]. O esquema de um reator industrial é apresentado na Figura 2.8.

Pode-se afirmar que usualmente geram baixa distorção e deformação nas peças, o que ocorre por dois motivos principais: ausência de necessidade de realização de têmpera posterior para endurecimento (que gera variações volumétricas nas peças) e utilização de baixas temperaturas de tratamento quando comparado aos outros processos de endurecimentos superficiais, sendo a nitretação realizada na faixa de 400 - 580 °C. Um aumento de dimensões é esperado após a nitretação, mas as variações volumétricas são relativamente pequenas, e posteriormente a nitretação são empregados processos de usinagem fina (lapidação, brunimento, polimento) para alisamento visando à redução da rugosidade, com manutenção da condição das tensões residuais compressivas na superfície da peça.



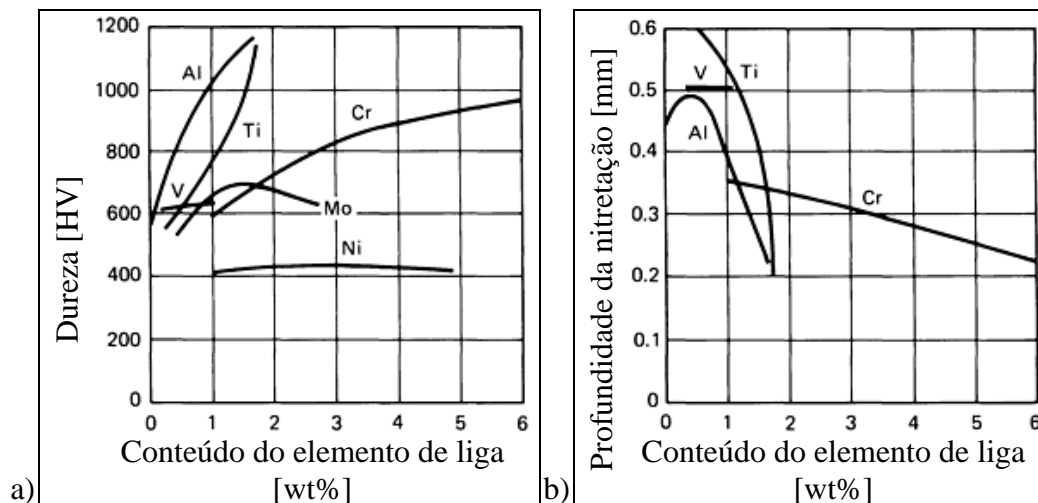
**Figura 2.8** Esquema de um forno de nitretação por plasma, apresentando a circulação do gás. a) etapa de aquecimento, b) etapa de resfriamento [ASM Vol.4, 1991].

Os aços nitretados em geral são do tipo médio-carbono (temperados e revenidos) que contém elementos formadores de nitretos, como alumínio, vanádio, cromo e molibdênio. O endurecimento mais significativo é obtido com uma classe de ligas de aço denominadas *nitr alloy* (aços para nitretação) que contém cerca de 1% de alumínio que é um dos principais elementos formadores de nitretos. Quando estes aços são nitretados, o alumínio forma partículas de  $AlN$ , que deformam a rede ferrítica criando tensões no material e aumentando fortemente sua dureza [ASM Vol.4, 1991].

Titânio e cromo também são usados para aumentar a dureza da camada nitretada, embora a profundidade diminua com o aumento do percentual de elementos de liga presentes no aço. O molibdênio, como formador de nitretos, quando adicionado reduz o risco de fragilização nas temperaturas de nitretação. Níquel e vanádio tem pouco ou quase nenhum efeito nas características da camada nitretada [ASM Vol.4, 1991].

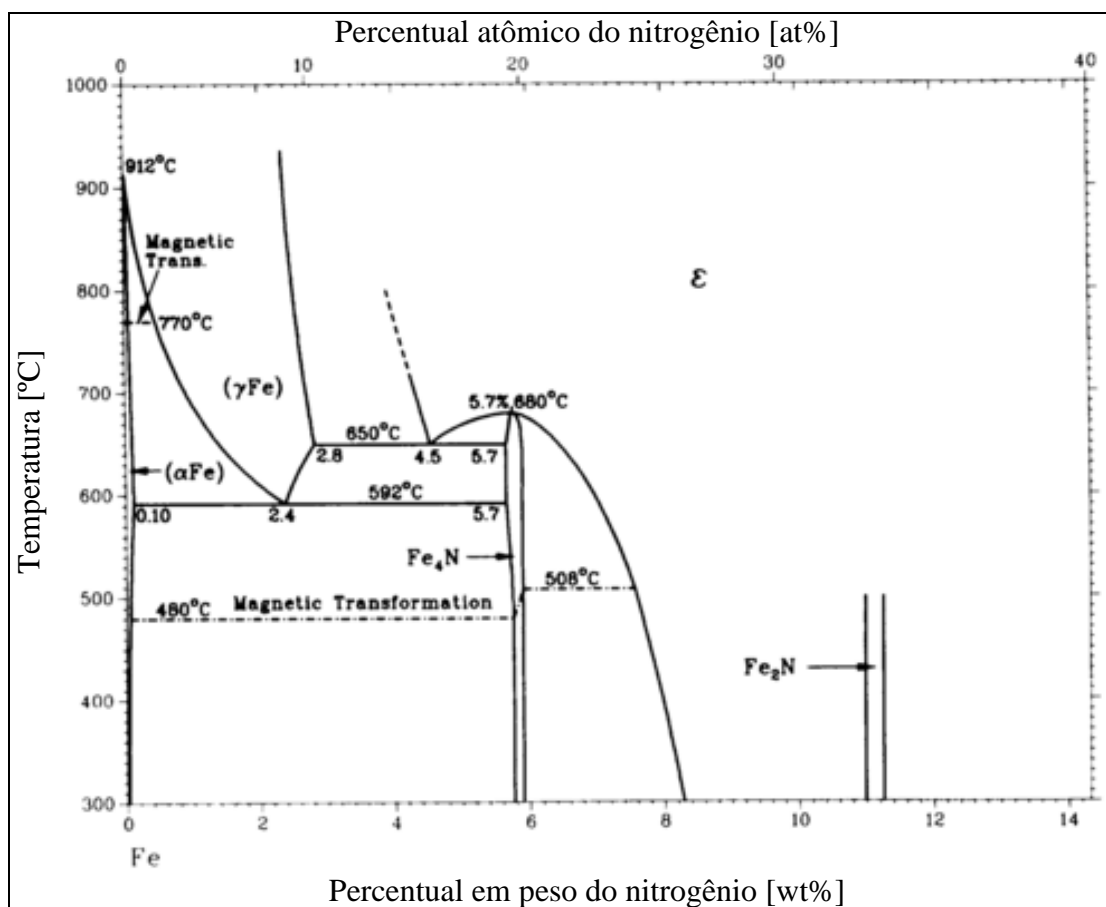
O efeito dos elementos de liga na dureza e espessura da camada nitretada são apresentados nas Figuras 2.9 a) e b) respectivamente.

Aços não ligados, como no caso do aço SAE 1015 utilizado neste trabalho, não são comumente empregados para nitretação a gás, pois a camada formada é extremamente frágil e de fácil deslocagem do metal base pela pequena zona de difusão da camada nitretada [ASM Vol.4, 1991].

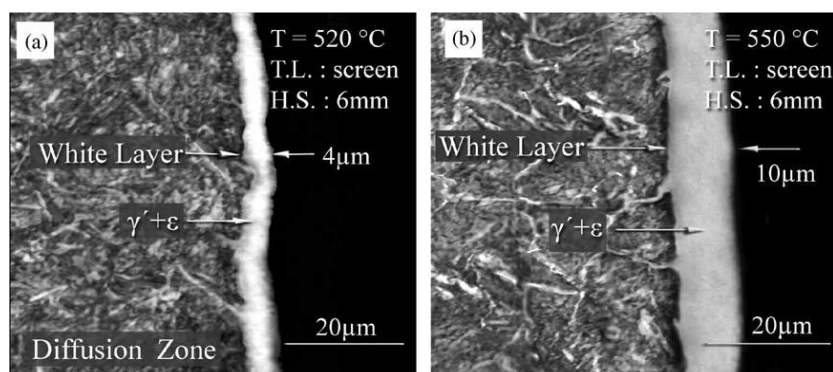


**Figura 2.9. a)** Influência do teor dos elementos de liga na dureza dos aços após a nitretação (aço base 0,35% C, 0,30% Si, 0,70% Mn) [ASM Vol.4, 1991]. **b)** Influência do teor dos elementos de liga dos aços na camada nitretada medida a 400HV (8 horas de nitretação a 520 °C) [ASM Vol.4, 1991].

O mecanismo de nitretação dos aços é conhecido, mas as reações específicas que ocorrem nos diferentes aços e pelos diferentes meios de nitretação não são conhecidos na sua totalidade. O nitrogênio possui solubilidade parcial no ferro (Figura 2.10), formando uma solução sólida com a ferrita que contém teores de até 0,1% de nitrogênio. Com cerca de 6% de nitrogênio em peso, o composto gama linha ( $\gamma'$ ) com composição química de  $\text{Fe}_4\text{N}$  (dureza  $6,6 \pm 0,5$  GPa) é formado [CHEN et al., 2014]. Para teores superiores a 8% de nitrogênio, o produto da reação de equilíbrio é o composto  $\epsilon$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$ . As camadas nitretadas são geralmente multifásicas. A superfície externa pode ser totalmente composta por  $\gamma'$ , e quando isto ocorre dá-se o nome de camada branca [ASM Vol.4, 1991]. Sob este aspecto alguns autores divergem, também considerando camada branca a composição de  $\epsilon + \gamma'$  (Figura 2.11) [AHANGARANI et al., 2006]. Esta camada é geralmente indesejável, pois devido a sua elevada fragilidade o material é facilmente quebrado e desprendido durante a utilização do componente mecânico.



**Figura 2.10.** Diagrama de fases do sistema binário Fe-N [ASM Vol.3, 1992].



**Figura 2.11.** Imagens de microscopia ótica de aço baixa liga 30CrNiMo8 nitretado em gaiola catódica, nitretação por plasma a 520 e 550 °C por 5 horas, em 75%  $\text{N}_2$ +25%  $\text{H}_2$  [AHANGARANI et al., 2006].

Em aplicações industriais, geralmente esta camada é removida, e processos de nitretação especiais são empregados para reduzir esta camada ou torná-la menos quebradiça.

#### 2.3.4. Tratamento duplo de cromatização/nitretação e nitretação/cromatização

Pesquisas recentes têm avaliado a influência da nitretação em ligas de ferro quando realizada em conjunto com a cromatização por processos de deposição química e física [DA COSTA, 2011; GODOY et. al, 2006, KIM et. al, 2003], arco elétrico pulsado [HIROTA et. al, 2005 e LIN et. al, 2011], e em caixa [OZDEMIR et. al, 2007].

Estudos [KIM et al., 2003] demonstram que a sequência Cr+N, com cromatização por eletrodeposição com posterior nitretação por plasma a 520 °C por 20 h em aço médio carbono, resulta em uma superfície com 1200 HV de dureza na camada de nitretos e carbetos e 400 HV na região rica em cromo em solução sólida para um substrato com dureza da ordem de 300 HV. As camadas apresentaram espessura média menor que 5 µm para carbetos de cromo, e de 6 µm para os nitretos. Estas camadas originaram aumento de 60 vezes na resistência a corrosão, pelo teste de névoa salina, frente às camadas obtidas apenas com deposição de cromo.

Analisando a sequência inversa, de N+Cr, Ozdemir et al. em 2007 realizou nitretação por banho de sal a 575 °C por 2 horas em aço AISI 1010 e em seguida efetuou cromatização em caixa a 1000 °C por 1 ou 4 horas com mistura de pó cromatizante composta de pó de cromo, cloreto de amônio e alumina. A espessura da camada final formada de nitreto de cromo variou entre  $5,16 \pm 1,48 \mu\text{m}$  a  $13,45 \pm 1,73 \mu\text{m}$  dependendo do tempo da cromatização em caixa. Já a dureza da camada formada pelas fases  $\text{Cr}_2\text{N}$  e  $(\text{Cr,Fe})_2\text{N}_{(1-x)}$  foi de  $1789 \pm 59 \text{ HV}_{0,05}$ .

Em ambos os estudos não foram identificados os motivos que levaram aos autores optarem por esta sequência de tratamentos e não a inversa.

No estudo que obteve duas camadas na superfície, estas exibem durezas diferenciadas 1200 HV na camada de nitretos e carbetos e 400 HV na região rica em cromo em solução sólida para um substrato com dureza da ordem de 300 HV. Na superfície processadas por N+Cr sobre aço de baixo carbono não ligado a dureza da camada formada pelas fases  $\text{Cr}_2\text{N}$  e  $(\text{Cr,Fe})_2\text{N}_{(1-x)}$  foi de  $1789 \pm 59 \text{ HV}_{0,05}$ .

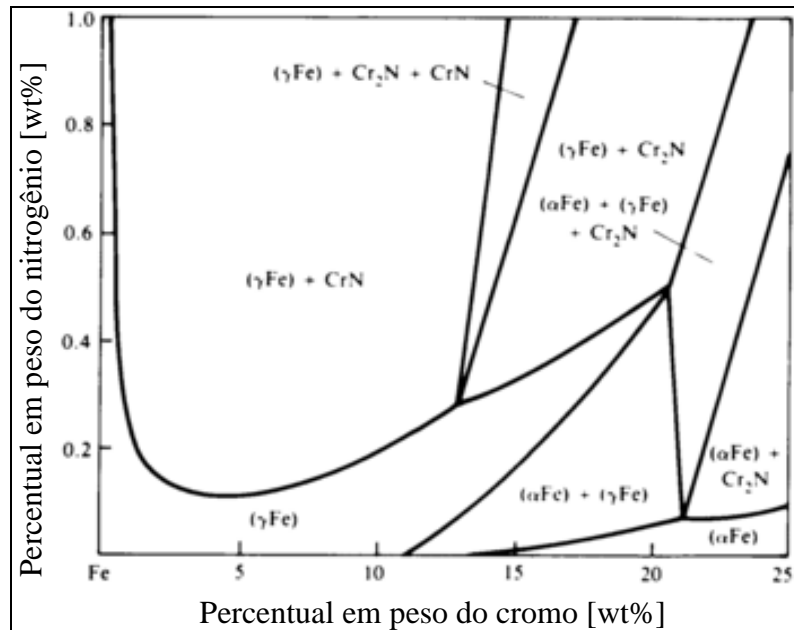
Observa-se que no caso do estudo que utilizou a sequência N+Cr, é sugerido que o objetivo do autor foi o de aumentar o teor de N na superfície visando a obtenção de nitretos de Cr de elevada dureza. Entretanto, a utilização da sequência Cr+N destaca o um aumento em 60 vezes no desempenho a corrosão por névoa salina quando comparado com aquele obtido após deposição de cromo apenas.

A ausência de outros estudos na literatura identifica a necessidade de uma sistematização da informação quanto ao impacto dos tratamentos duplos de nitretação e cromatização, particularmente no que se refere ao efeito da sequência dos procedimentos nas características da superfície em função das composição química do substrato. É neste contexto que o presente trabalho se enquadra ao propor uma avaliação sistemática da sequência de processo sobre as características da superfície de aços, em função de seu teor de carbono e da presença de elementos de liga.

Tendo em vista que os tempos de nitretação são elevados, e que o resfriamento na cromatização ocorre naturalmente dentro do forno, pode-se considerar que as fases formadas nas camadas tendem a seguir os diagramas de equilíbrio de fases apresentados nos tópicos anteriores.

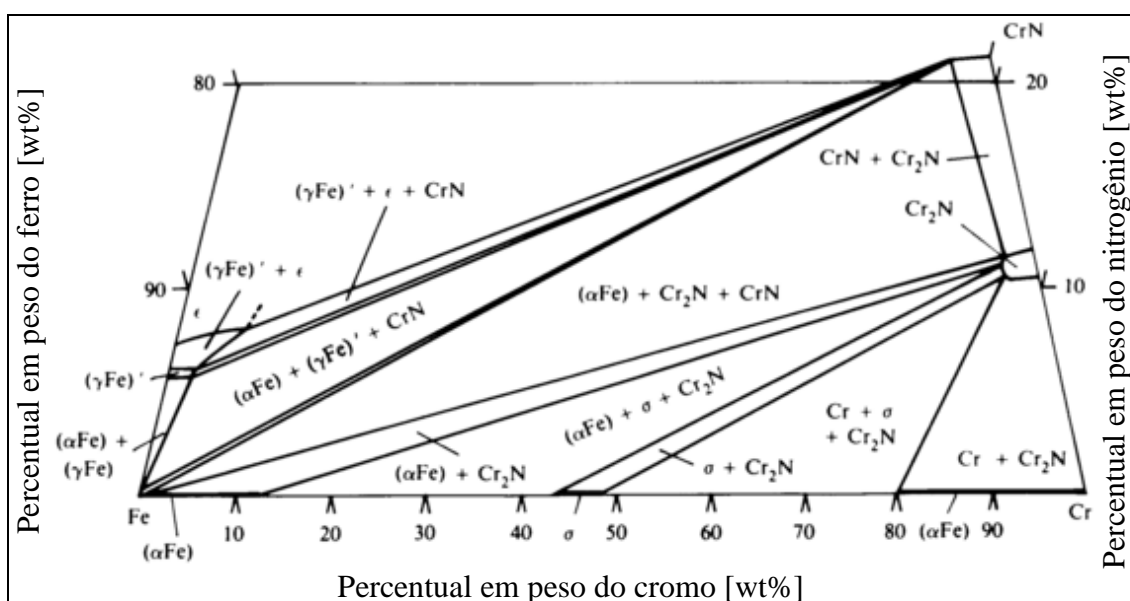
Analisando-se somente o caso da nitretação, em condição de tratamento único, o diagrama de fases apresentado na Figura 2.10 indica que será encontrada na camada nitretada a presença de nitretos de ferro do tipo  $\text{Fe}_3\text{N}$  ( $\epsilon$ ) e  $\text{Fe}_4\text{N}$ , e talvez num percentual menor  $\text{Fe}_2\text{N}$  visto que esta fase necessita de cerca de 11-11,2% de nitrogênio ligado ao ferro para sua formação.

Para o caso da cromatização, é esperado que seja formado inicialmente carbonetos de cromo do tipo  $\text{Cr}_x\text{C}_y$  (Figura 2.4), e possivelmente seja encontrado também na camada a presença de fases de nitretos de cromo  $\text{Cr}_x\text{N}_y$  visto que na mistura de pós empregado no tratamento em caixa existe a presença do elemento nitrogênio (maiores detalhes sobre esta condição serão dados no tópico 3.1 deste trabalho). Considerando que o tratamento é realizado em caixa vedada, deve haver pressão positiva dentro da mesma, e na atmosfera interna átomos de nitrogênio provenientes dos elementos presentes na mistura do pó cromatizante poderão participar também na formação de fases (Figura 2.12).



**Figura 2.12.** Corte do diagrama de fases do sistema ternário Cr-Fe-N, seção isotérmica a 1000 °C [ASM Vol.3, 1992].

O diagrama de fases apresentado na Figura 2.13 pode ser aplicado para o caso da realização de tratamento duplo com nitretação posterior, sequência cromatização/nitretação. Neste espera-se encontrar na camada resultante do tratamento as fases inicialmente presentes na camada apenas cromatizada, pois as temperaturas de nitretação são baixas o suficiente (470 °C) para não desestabilizar as fases já formadas, e a formação de novas fases do tipo  $\text{Cr}_x\text{N}_y$  pela ligação dos átomos de nitrogênio a átomos de cromo.



**Figura 2.13.** Corte do diagrama de fases do sistema ternário Cr-Fe-N, seção isotérmica a 567 °C [ASM Vol.3, 1992].



Porém quando realizado o tratamento de cromatização posterior, sequência nitretação/cromatização, diante da temperatura elevada empregada na cromatização (1000 °C), espera-se que ocorra a dissociação dos nitretos de ferro, pois o  $\text{Fe}_4\text{N}$  dissocia-se a 680 °C, o  $\text{Fe}_2\text{N}$  em cerca de 530 °C e o  $\text{Fe}_3\text{N}$  apresenta zonas de instabilidade a partir de 700 °C (Figura 2.10). Deste modo o nitrogênio livre do ferro tenderá a se juntar com o cromo que é mais reativo do que o ferro. Sendo assim, espera-se encontrar na camada formada pelo duplo tratamento a presença de fases  $\text{Cr}_x\text{N}_y$ , e talvez  $\text{Cr}_x\text{C}_y$  para os aços de maior percentual de carbono na liga base em vista da disponibilidade.

Decorrente disto, no ensaio de DRX, a análise dos dados das fases formadas foi direcionada para estas possíveis fases esperadas decorrentes dos tratamentos aplicados.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. AÇOS, PÓS DA MISTURA CROMATIZANTE E PARÂMETROS DOS TRATAMENTOS

Os aços empregados neste trabalho, com composição química apresentada na Tabela 3.1 conforme certificados dos fornecedores, são:

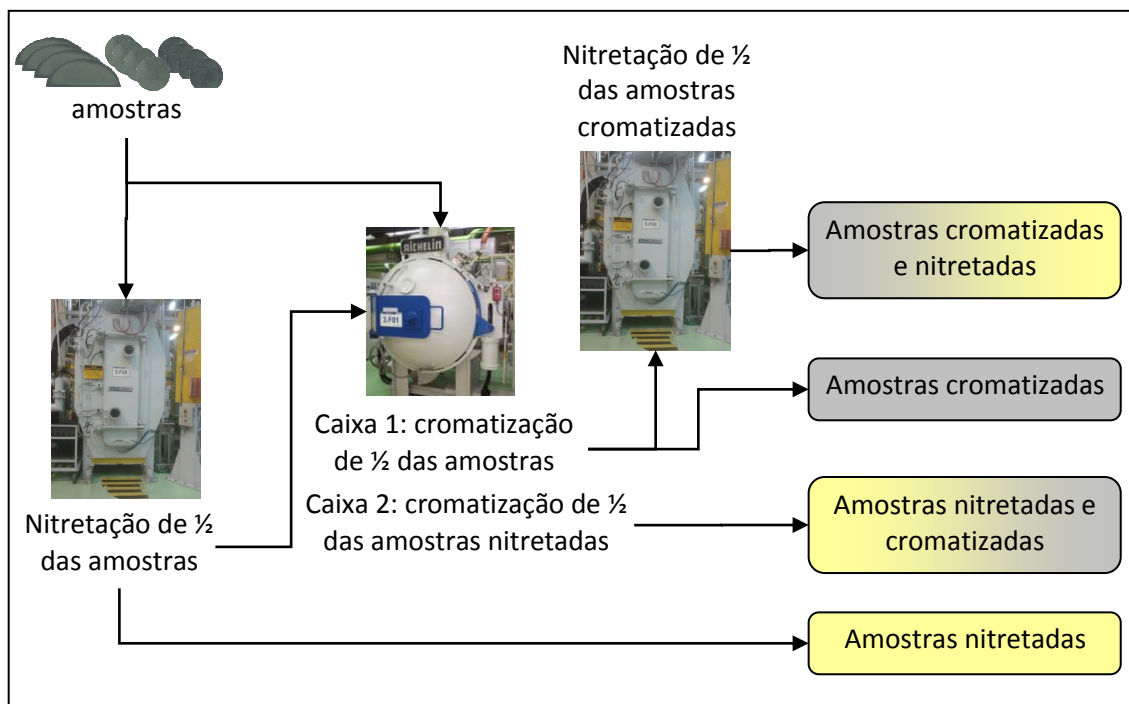
- SAE 1015, aço baixo carbono, recebido na forma de barra circular trefilada com diâmetro 14,0 mm,
- DIN C45Pb (semelhante ao SAE 1045), aço médio carbono com chumbo acrescentado a liga para facilitar a usinabilidade, recebido na forma de barra circular laminada e recozida com diâmetro 26 mm, e
- DIN X40CrMoV5-1 (semelhante a um aço ferramenta tipo SAE H13), aço média liga com alta temperabilidade, com resistência para trabalho a quente, recebido na forma de barra circular laminada e recozida, com diâmetro 14,4 mm.

**Tabela 3.1.** Composição química dos aços com relação aos principais elementos químicos presentes [wt%].

Elemento Químico	Aço SAE 1015	Aço DIN C45Pb	Aço DIN X40CrMoV5-1
C	0,140	0,47	0,38
Mn	0,481	0,73	0,44
Cr	-	0,20	5,01
Mo	-	0,02	1,25
V	-	0,002	0,92
Pb	-	0,220	-

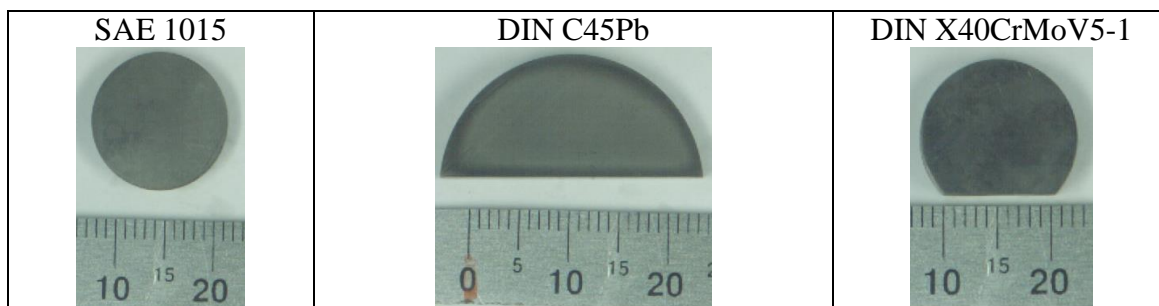
Estes aços foram submetidos aos seguintes tratamentos de superfície, conforme esquema disposto na Figura 3.1:

- Nitretação por plasma;
- Cromatização em caixa em forno a vácuo;
- Nitretação por plasma seguido de cromatização em caixa em forno a vácuo,
- Cromatização em caixa em forno a vácuo seguido de nitretação por plasma.



**Figura 3.1.** Ilustração da sequência dos tratamentos de superfície realizados sobre os substratos de aço empregados.

Para facilitar a identificação dos aços utilizados, diferentes formas de amostras foram empregadas, conforme apresentado na Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Formato dos corpos de prova (escala da régua em mm).

Para a cromatização foi empregada mistura cromatizante na proporção em peso (wt%) de 1:1:1:24 de pós de cromo (elemento metálico para difusão), cloreto de amônio (elemento ativador), cloreto de sódio (elemento ativador) e óxido de alumínio (diluyente inerte) respectivamente. A presença de dois ativadores e a proporção empregada foi baseada em estudos anteriores [SADUMAN, 2005] que demonstram que o ativador  $\text{NH}_4\text{Cl}$  por ser extremamente reagente é consumido rapidamente, cerca de 50% em até 4 horas de tratamento, e a presença de  $\text{NaCl}$  além de auxiliar como reagente, quando adicionado na mistura do pó cromatizante aumenta a estabilidade do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  por até 18 horas de tratamento.

Os pós foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich e a Tabela 3.2 apresenta suas características, bem como o objetivo/papel principal de cada um deles na mistura cromatizante.

Para realizar o tratamento de cromatização, foram utilizadas “caixas” confeccionadas em aço inoxidável AISI 316L (Figura 3.3). Para fixação da tampa foram utilizados parafusos M5x20, confeccionados com o mesmo material da caixa, sendo aplicado torque de 15 Nm nos parafusos no fechamento da caixa. Para garantir a vedação adequada, a rugosidade na região de contato tampa-caixa foi mantida menor que 10  $\mu\text{m}$ , isto visa reduzir a perda da atmosfera reativa da caixa para o ambiente do forno sob condições de vácuo durante a cromatização.

A caixa foi previamente cromatizada para minimizar perda de cromo por difusão para as paredes da caixa. É importante ressaltar que a cada nova carga de tratamento de cromatização, sempre eram empregados parafusos novos para que não houvesse interferência da temperatura de testes anteriores na resistência mecânica dos mesmos.

**Tabela 3.2.** Pós presentes na mistura cromatizante.

Pó	Fórmula	Proporção empregada [wt%]	Objetivo na mistura	Grau de Pureza
Cromo	Cr	1	Elemento metálico para difusão	$\geq 99\%$
Cloreto de sódio	NaCl	1	Elemento ativador e estabilizador do $\text{NH}_4\text{Cl}$	99,5%
Cloreto de amônio	$\text{NH}_4\text{Cl}$	1	Elemento ativador	99,99%
Óxido de alumínio	$\text{Al}_2\text{O}_3$	24	Diluyente inerte para prevenir que as partículas de pó da mistura sinterizem no componente	$\geq 99,5\%$



**Figura 3.3.** Visualização da caixa empregada na cromatização sob vácuo [SANTOS, 2010].

O tratamento de cromatização foi realizado em forno industrial, marca Aichelin (Figura 3.4), sob condições de vácuo. Os elementos de aquecimento consistem em resistências espirais de carbono. Após o forno atingir a pressão mínima de  $10^{-2}$  bar foi liberado o aquecimento até conjunto atingir a temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$  em tempo aproximado de 40 min. O tempo de manutenção na temperatura de tratamento foi de 60 min no patamar de  $1000^{\circ}\text{C}$  [SANTOS, 2010]. Na sequência, o forno foi desligado e o conjunto resfriado lentamente dentro do mesmo em vácuo até  $60^{\circ}\text{C}$  em tempo aproximado de 6 h.



**Figura 3.4.** Forno industrial empregado para tratamento de cromatização.

A nitretação foi realizada em reator de plasma industrial, modelo Abar marca Ipsen (Figura 3.5) de descarga contínua. O patamar de nitretação foi realizado a  $470^{\circ}\text{C}$  durante 24,5 horas com mistura de gás  $45\%\text{N}_2+55\%\text{H}_2$ , sendo definidos estes valores por serem os parâmetros usuais de set-up industrial empregados neste forno para aços ligados, semelhantes ao DIN X40CrMoV5-1 empregado neste trabalho.

As peças foram nitretadas juntamente com lotes de produção seriados, disponibilizadas diretamente sobre os suportes das peças, nas regiões centrais do forno atuando como cátodo de descarga

No início do processamento de nitretação, as peças passam por limpeza (remoção de impurezas superficiais) pela aplicação direta de nitrogênio direcionado no forno.



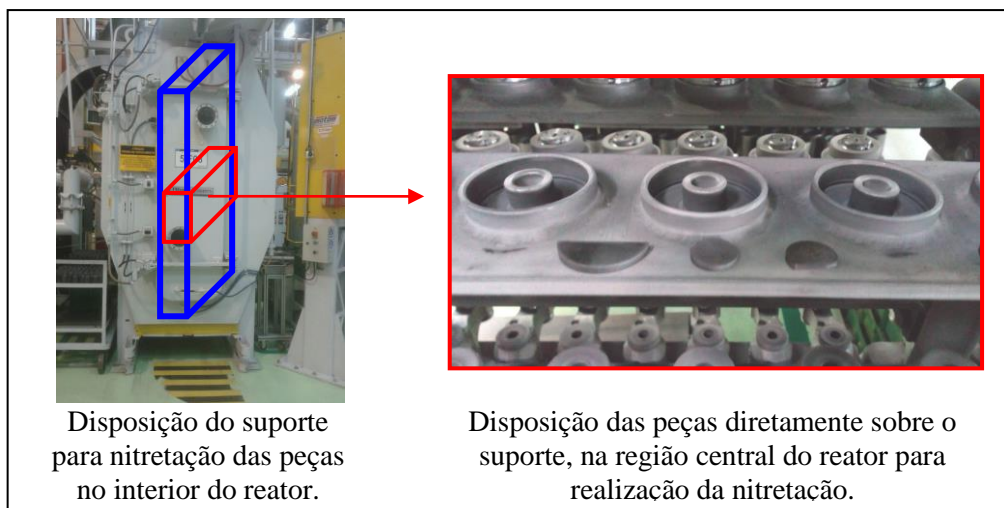
**Figura 3.5.** Reator de plasma industrial empregado para tratamento de nitretação, modelo Abar, marca Ipsen.

### **3.2. PROCESSAMENTO DAS SUPERFÍCIES**

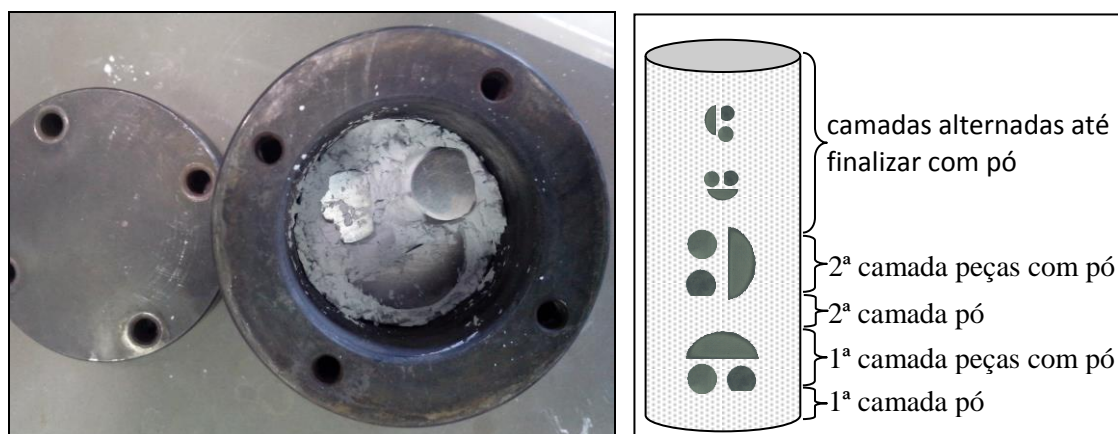
Para realização dos tratamentos de nitretação e cromatização, os corpos de prova foram lixados nas faces planas com lixas de carbetos de silício até 600 mesh visando obter uma simulação de rugosidades usualmente presentes nos processo de usinagens CNC convencionais e, limpos em lavadoras industriais com emprego de mistura sabão com desengraxante.

O primeiro tratamento realizado foi o de nitretação em 8 amostras de cada tipo de aço (SAE 1015, DIN C45Pb e DIN X40CrMoV5-1). Os discos de aço foram colocados diretamente sobre a superfície do suporte metálico do reator de plasma (Figura 3.6), sendo nitretados pela exposição direta ao gás ionizado dentro do forno no topo e nas laterais das amostras (atuando como cátodo).

O tratamento de cromatização, igualmente ao de nitretação, foi realizado em 8 amostras de cada tipo de aço. Os corpos de prova foram organizados dentro da caixa em camadas intercaladas com a mistura de pó cromatizante (cerca de 1-2 cm) até que toda a caixa fosse preenchida completamente pelo pó. Em cada camada de peças foram dispostas 3 amostras, sendo uma de cada tipo de aço (Figura 3.7). Com isto buscou-se homogeneizar o máximo possível a disposição das amostras e da mistura de pó cromatizante dentro das caixas. E as caixas foram dispostas na região central do forno industrial (Figura 3.8).



**Figura 3.6.** Ilustração da disposição dos corpos de prova no reator de plasma industrial.



**Figura 3.7.** Ilustração da disposição dos corpos de prova nas caixas para cromatização.



**Figura 3.8.** Ilustração da disposição das caixas no forno industrial na região central do mesmo.

Em uma segunda caixa foram cromatizadas metade das amostras previamente nitretadas, sendo estas peças dispostas nesta segunda caixa da mesma forma como já descrito para a primeira. O volume da segunda caixa era equivalente a metade da primeira, com isto manteve-se a proporcionalidade entre peças, pó e volume interno da caixa. Assim, foi realizada somente uma operação de tratamento de superfície de cromatização para todas as peças simultaneamente, sendo as amostras sem qualquer tratamento em uma caixa, e as amostras já nitretadas em uma segunda caixa.

Finalizada a cromatização, metade das amostras somente cromatizadas foram nitretadas empregando o mesmo reator e os mesmos parâmetros de nitretação utilizados para o primeiro grupo de peças nitretadas.

### 3.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS FORMADAS

A caracterização das camadas formadas sobre os substratos foi realizada recorrendo-se a um conjunto de ensaios conforme resumo na Tabela 3.3, e detalhes individuais na sequência deste tópico.

**Tabela 3.3.** Técnicas de caracterização empregadas para as amostras tratadas.

Técnicas de Ensaio	Local na peça	Objetivo do ensaio
Microdureza Vickers [ASTM E384-04, 2004]	Superfície externa	Influência das sequências de tratamento na dureza superficial
	Seção transversal	Verificação do perfil de dureza e análise de espessura de camada
Microscopia Óptica (MO)	Seção transversal	Avaliação inicial da microestrutura e visualização dos locais de medição do perfil de dureza na amostra.
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) + Espectrometria de Raios X por energia dispersiva (EDS)	Superfície externa	Determinação semi-quantitativa da composição química, e obtenção de imagens dos ensaios de riscamento.
	Seção transversal	Microestrutura, morfologia, análise da espessura das camadas formadas pelos carbeto e nitreto gerados, composição química e mapeamento em linha dos elementos cromo e nitrogênio.
Difração de Raios X (DRX)	Superfície externa	Caracterização das fases presentes nas camadas tratadas.



**Tabela 3.3.** Continuação.

Técnicas de Ensaio	Local na peça	Objetivo do ensaio
Teste de riscamento [DIN 1071-3, 2005]	Superfície externa	Análise de espessura de camada
Névoa salina [ABNT, 1983]	Superfície externa	Resistência das camadas à corrosão salina.

Após tratamento, as amostras foram seccionadas e/ou embutidas para realização das análises nas seções transversais. Para isto os discos de DIN C45Pb foram cortados (transversalmente à camada superficial produzida na peça) com disco diamantado e aplicação direta de refrigeração durante o corte objetivando reduzir o aquecimento local no filme difundido, e conseqüentemente o surgimento de trincas e quebras da camada. As amostras de SAE 1015 e DIN X40CrMoV5-1 foram embutidas sem necessidade de corte. Na sequência ao embutimento foi efetuado lixamento na seção transversal as faces planas, com lixas de carbeto de silício granulometrias 200, 400, 600 mesh e posterior polimento com pasta de diamante 4  $\mu\text{m}$ .

Para revelação da microestrutura, aplicou-se ataque químico com solução nital (2% de ácido nítrico mais álcool) para aços SAE 1015 e DIN C45Pb e picral (2% de ácido pícrico mais álcool) para DIN X40CrMoV5-1.

As demais análises ocorreram em uma peça de cada sequência de processo e substrato.

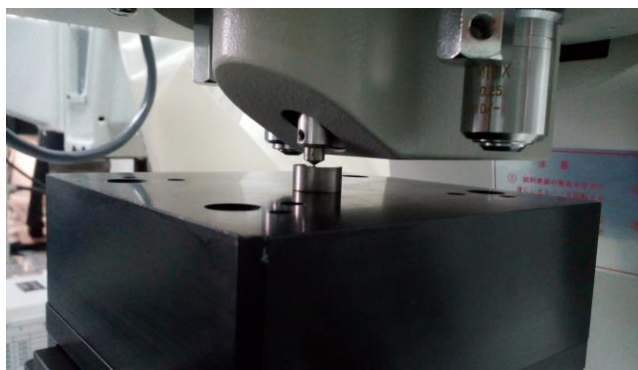
### 3.3.1. Microdureza

Para análise da dureza superficial foi realizada medição de microdureza escala Vickers com aplicação de 50 gramas de carga (HV0,05) conforme procedimento normativo ASTM E384-04 [ASTM, 2004], e ampliação de 400 vezes na identificação da indentação para medida da dureza utilizando microdurômetro Struers (Figura 3.9).

Testes com 300, 200 e 100 gramas se mostraram ineficazes por atravessarem as camadas tratadas devido a uma maior profundidade de penetração do indentador durante realização da medição. E testes com valores menores de 25 e 10 gramas incorreram em marcas de medição nas peças de difícil visualização.

Os valores apresentados foram obtidos da média da medição de dez pontos por amostra, em pontos aleatórios sobre a superfície das mesmas. Foram considerados dez pontos visando aumentar a amostragem, pois a aplicação de carga pequena gera indentações pequenas no corpo de prova, ampliando assim o risco de incerteza de medição na leitura das diagonais da impressão de dureza mesmo utilizando a visualização máxima permitida pelo equipamento (400x).

Para o perfil de dureza, foi empregado mesmo método de medição (escala Vickers), utilizando carga de 10 gramas, agora possível visto que a seção transversal foi polida.



**Figura 3.9. a)** Microdurômetro Struers, modelo Duramin. **b)** Detalhe da ponteira de medição no corpo de prova.

### 3.3.2. Microestrutura, espessura das camadas e composição química

Foi utilizado microscópio óptico (MO), marca OLYMPUS modelo QColor3, com ampliação de 500 vezes (Figura 3.10) para avaliação das camadas formadas na seção transversal das amostras. Devido aos tamanhos reduzidos de camadas encontradas (da ordem de 4 a 12  $\mu\text{m}$ ) optou-se pelo emprego de microscópio eletrônico de varredura (MEV) de baixo vácuo, modelo FEI Quanta 200 Ambiental (Figura 3.11) para melhor visualização da microestrutura das camadas formadas. Na sequência, por sonda de energia dispersiva (EDS), marca Oxford modelo 6427, acoplado ao MEV determinou-se o perfil químico semi-quantitativo da composição química das camadas difundidas.

(análise da seção transversal), e foi realizado o mapeamento químico em linha semi-quantitativo do teor de cromo e nitrogênio nas amostras (seção transversal).

No emprego do MEV sem EDS utilizou-se regulação de tensão em 20 kV com spot 6,0 em todas as imagens obtidas. Foi utilizado detector de elétrons retroespalhados (SSD) para as imagens transversais às camadas (micrografias).

Quando da utilização do MEV com sonda EDS, foi necessário reduzir a tensão para 10 kV e aumentar o tamanho do spot size para 8,0 visando reduzir a energia do feixe incidente nas amostras e ampliar a intensidade de sinal. Isto ocorreu porque o nitrogênio por ser um elemento leve, mesmo quando presente em grandes quantidades apresenta picos menos intensos frente à presença de elementos mais pesados como ferro e cromo que geram picos mais intensos. Assim com este ajuste, pode-se ter uma melhor leitura do elemento nitrogênio no mapeamento em linha.

Para a obtenção da composição química semi-quantitativa, via EDS, nas seções transversais a camada, foi empregada análise pontual com ampliação de 5000 vezes, sendo sempre apresentado um valor representativo de três medições em cada caso analisado. Foram avaliados os elementos químicos de maior presença nos aços, conforme descrito na Tabela 3.1, juntamente com o cromo e nitrogênio. Os tempos de leitura para estas avaliações foram de 65 segundos (tempo padrão do equipamento).

Para realização do mapeamento químico em linha, foi empregado ampliação de 5000 vezes, com tempos de leitura de 90 segundos.



**Figura 3.10.** Microscópio óptico, marca OLYMPUS, modelo QColor3.



**Figura 3.11.** Microscópio eletrônico de varredura de baixo vácuo, modelo FEI Quanta 200 Ambiental com sonda acoplada para análise de Energia Dispersiva de Raios X, marca Oxford modelo 6427.

### 3.3.3. Caracterização das fases formadas

Para caracterização das fases formadas foi utilizado radiação  $\text{CuK-}\alpha$  com incidência do feixe de leitura rasante nas amostras em difratômetro modelo MAXima marca Shimadzu XRD-7000 (Figura 3.12). Foi empregado a variação máxima de leitura do ângulo  $2\theta$  para este equipamento que é de  $35^\circ$  a  $130^\circ$ . Da leitura realizada foram apresentados os dados de  $35^\circ$  a  $100^\circ$  nos resultados para discussão, pois esta faixa se demonstrou apropriada para apresentar as fases e efetuar as correlações com as cartas de comparação. A velocidade de varredura de  $6^\circ/\text{min}$ , abertura de fenda de 1 mm, voltagem de 40 kV e corrente de  $30\ \mu\text{A}$  foram definidas após realização de algumas simulações, verificando esta ser a melhor condição de leitura dos picos sem necessidade de despendar um tempo excessivo nas leituras. A peça permanecia parada durante a leitura, movimentando-se o cabeçote de leitura do equipamento.



**Figura 3.12.** Difratômetro da marca Shimadzu XRD-7000 modelo MAXima empregado na caracterização das fases presentes nas camadas formadas.

Foram empregados softwares de análise de fases como o *Crystallographica*

*Search-match* com banco de dados 2004 JPCDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (comissão mista sobre padrões de difração de pós) e o 2013 ICDD – *International Centre for Diffraction Data* (centro internacional para dados de difração), para a análise dos picos registrados nos difratogramas das amostras analisadas.

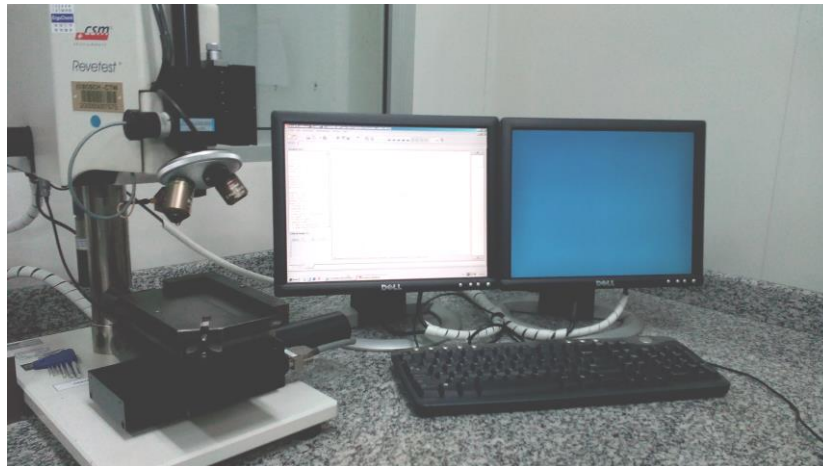
### 3.3.4. Teste de riscamento

O teste de aderência por riscamento é um método prático para se estudar a força de adesão em camadas duras. Serve também para se determinar a resistência às falhas coesivas. Uma falha é do tipo coesiva quando se manifesta no corpo do recobrimento ou em sua superfície, não chegando a atingir a interface recobrimento/substrato. Uma falha é adesiva quando o recobrimento é destacado do substrato, o que frequentemente é observável ao microscópio óptico (SADE, 2005).

Apesar do teste de riscamento ser usualmente empregado sobre camadas “depositadas” sobre os substratos, e não sobre camadas “formadas” como é o caso deste trabalho, optou-se por realizá-lo para se ter uma idéia qualitativa da força de interação gerada entre a camada e o substrato pela realização dos tratamentos aplicados.

Foi realizado o ensaio por aplicação de força variável entre 2 e 80 N com penetrador cônico de diamante, com raio na ponta de 50  $\mu\text{m}$ , e percurso de exame de 2 mm nos corpos de prova (Figura 3.13). Com isto objetivou-se atravessar as camadas formadas, podendo-se verificar no início dos riscos a influência somente da camada e no término a resposta solidária dos dois elementos (camada+substrato) à força aplicada.

As imagens para avaliação do tipo e tamanho do sulco gerado na camada formada (os quais são função do carregamento aplicado) foram realizadas por microscópio eletrônico de varredura pelo uso do detector de elétrons retroespalhados (SSD) para facilitar a visualização das regiões de transição entre camada e material base internamente no sulco formado.



**Figura 3.13.** Equipamento para realização do teste de riscamento, marca CSM Revetest.

### 3.3.5. Resistência à corrosão

Para realização dos testes de resistência à corrosão tipo névoa salina (*salt spray*) foi empregada bancada específica (Figura 3.14).

O método de realização e os parâmetros de processo foram baseados em norma NBR 8094 [ABNT, 1983]. Foi utilizado mistura de água filtrada e destilada com 5% de cloreto de sódio (NaCl) vaporizado do saturador para câmara a temperatura constante de 45 °C deste conjunto. A câmara apresentava volume útil de 450 litros.

Foram realizadas avaliações com 2, 6, 24 e 96 horas visando registrar o avanço da corrosão salina sobre as camadas formadas pela difusão do nitrogênio e cromo nos substratos. As fotos com 2, 6 e 24 horas foram obtidas das peças fixadas no suporte. As de 96 horas nas peças retiradas do suporte.



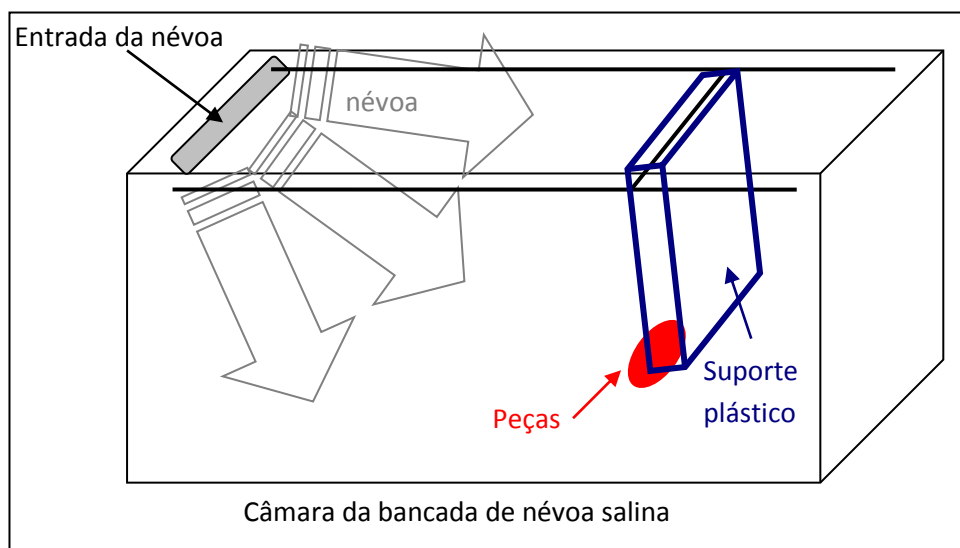


**Figura 3.14.** Bancada para realização dos testes de névoa salina.

Ao término da exposição, as peças foram lavadas com escova macia em água corrente para retirar o excesso de impurezas e óxidos superficiais conforme descrito na norma.

As amostras foram disponibilizadas conforme esquema na Figura 3.15, frontalmente a entrada da névoa na câmara através da fixação das mesmas por emprego de cola marca Super Bond tipo gel em suportes plásticos (Figura 3.16), com uma pequena inclinação em relação ao eixo vertical para possibilitar que as gotículas de água condensadas sobre as mesmas escorressem (Figura 3.17).

Foram empregados dois suportes plásticos, para evitar o contato de água contaminada pela corrosão entre as amostras durante a realização do teste.



**Figura 3.15.** Esquema da disposição dos corpos de prova na bancada para realização do teste de névoa salina.



**Figura 3.16.** Disposição dos corpos de prova no suporte plástico para realização do

teste de névoa salina.



**Figura 3.17.** Inclinação dos corpos de prova em relação ao eixo vertical de disponibilização das peças na bancada para realização do teste de névoa salina.

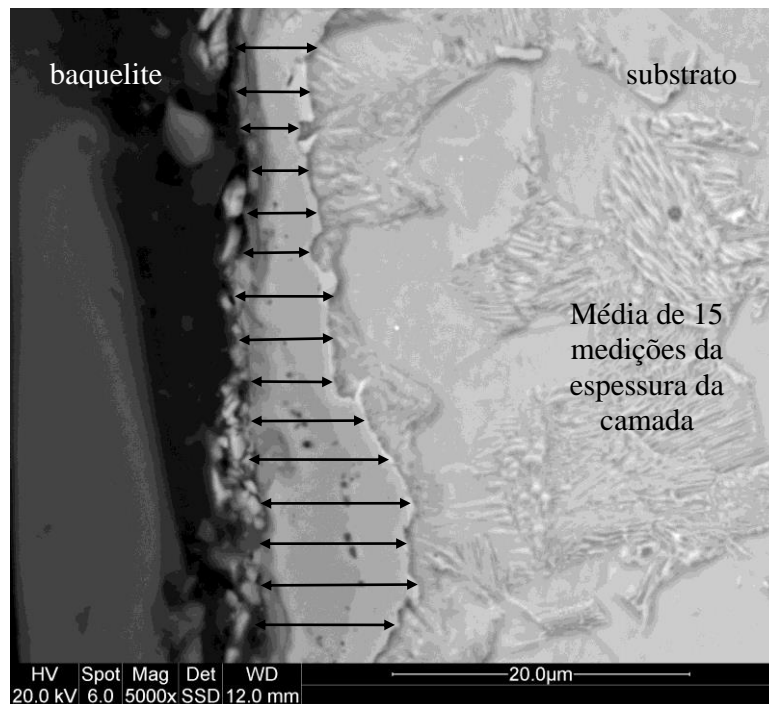
### 3.3.6. Medição da espessura das camadas

Para verificação da espessura das camadas formadas pela aplicação dos tratamentos sobre os substratos, recorreu-se a três diferentes métodos. Com isto objetivou-se analisar a espessura sob mais de um aspecto, podendo assim identificar possíveis erros presentes nas formas de medição e se as diferentes formas apresentavam a mesma tendência de valores.

Os métodos empregados foram:

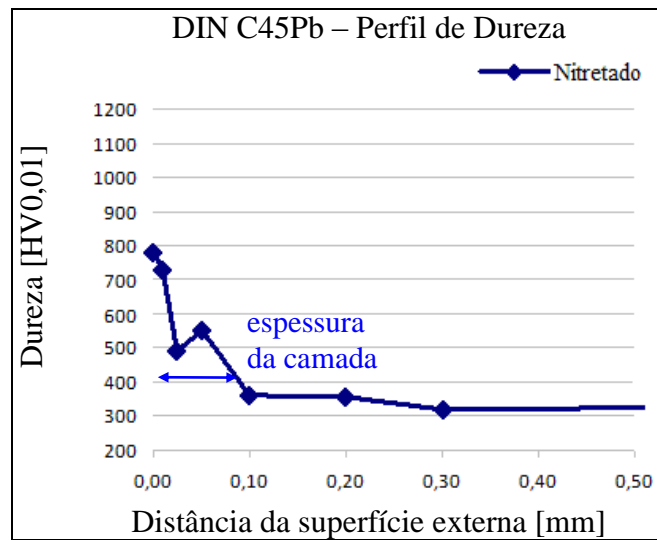
1. Cálculo da média de 15 medições diretas sobre a imagem da camada formada obtida pelo MEV (Figura 3.18). Pela imagem obtida se limitar a uma pequena região da peça, esta medição poderia não ser representativa de toda a camada formada, há também o risco de estar se medindo somente a camada mais externa, descartando a influência da difusão do elemento adicionado na região de transição entre a camada externa e a região de núcleo da peça, pela difícil visualização ao MEV.



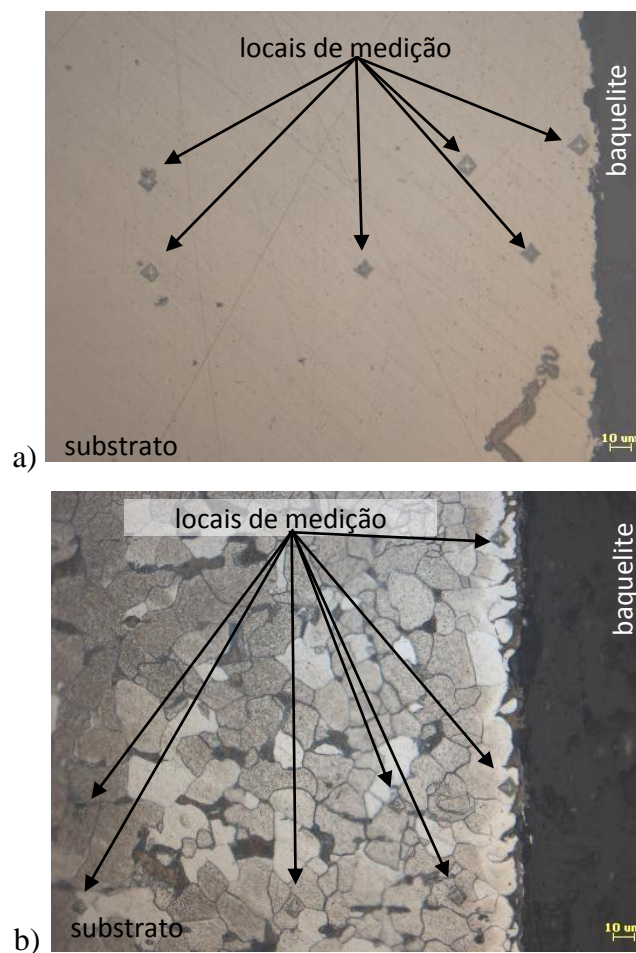


**Figura 3.18.** Imagem por microscópio eletrônico de varredura da seção transversal da camada gerada pelo tratamento de cromatização aplicado no substrato de aço DIN C45Pb, indicando as regiões de medições para cálculo da média da espessura da camada formada.

2. Definição da região de transição entre a dureza de camada e a dureza de núcleo obtida pelo gráfico do perfil de dureza da seção transversal das amostras (Figura 3.19), com medição de pontos até a distância de 1,00 mm da superfície externa da amostra na direção do núcleo. Pode incorrer em erro quando a região de transição ocorrer entre dois pontos do gráfico de forma abrupta e não contínua, ou pela medição em microestruturas de diferentes durezas (ex. perlita e ferrita). Foi realizada inicialmente a medição dos pontos com a amostra somente polida (Figura 3.20.a), e posteriormente realizado ataque para verificar a localização das marcas na microestrutura (Figura 3.20.b).

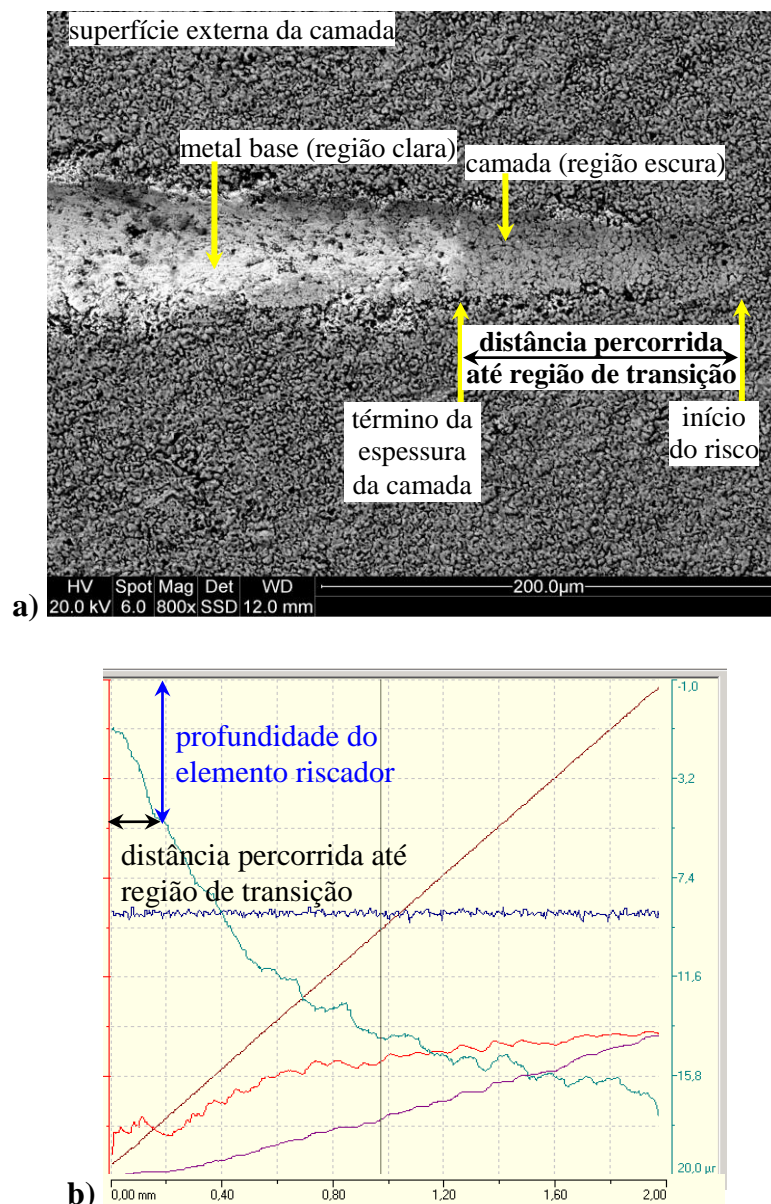


**Figura 3.19.** Medição de espessura da camada através da leitura do gráfico de perfil de dureza, para aço DIN C45Pb nitretado.



**Figura 3.20.** Imagem em microscópio óptico do percurso de dureza efetuado na amostra de aço SAE 1015 nitretado. a) condição de amostra polida, b) condição de amostra polida após realização do ataque químico para revelar as microestruturas analisadas.

3. Verificação da profundidade do elemento riscador no gráfico do ensaio de riscamento (Figura 3.21.b - informação mais detalhada no Anexo A2) no percurso definido até a região de transição entre a camada e o substrato definida na imagem visualizada ao MEV (Figura 3.21.a). Neste método, o erro na medição é gerado pelo efeito da deformação elástica da camada/substrato contra o elemento riscador. É avaliada por este método a resposta do conjunto (camada + substrato).



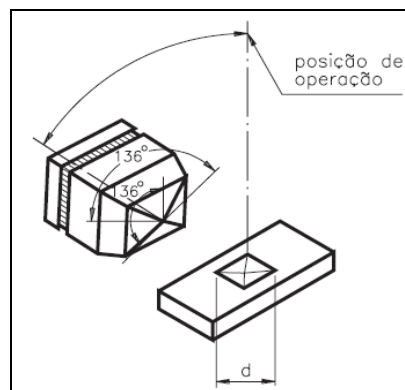
**Figura 3.21.** Imagem por microscópio eletrônico de varredura **a)** do início do sulco gerado pelo teste de riscamento sobre o substrato de aço X40CrMoV5-1 com tratamento de cromatização, ampliação de 800 vezes, indicando região de transição entre camada e substrato, e a distância percorrida pelo elemento riscador para posterior leitura da profundidade do elemento conforme **b)** gráfico do ensaio de riscamento, com os pontos

identificados na curva de profundidade do elemento riscador no eixo y e a distância percorrida até profundidade indicada no eixo x.

### 3.3.7. Cálculo da profundidade de indentação

Objetivando-se analisar se durante a realização da medida de microdureza superficial houve ou não influência significativa da dureza do substrato no valor obtido, foi calculada a profundidade de penetração do elemento penetrador na impressão deixada sobre a peça.

Para tal, a profundidade foi calculada com base no formato do penetrador Vickers, que é uma pirâmide de base quadrada com ângulo interno de 136°, como indicado na Figura 3.22.



**Figura 3.22.** Imagem esquemática do penetrador Vickers [TELECURSO 2000, 1997].

A Equação 3.1 apresenta o cálculo da dureza (HV) como sendo a relação entre a força aplicada (F) e a área (A) da impressão deixada no corpo de prova (com diagonal média d), e a Equação 3.2 a relação entre a profundidade da impressão (h) e a diagonal média (d) [ASTM Vol. 9, 2004].

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{F}{d^2/2 \times \sin(136^\circ/2)} = \frac{1,8544F}{d^2}$$

**Equação 3.1.**

$$h = \frac{d}{7}$$

**Equação 3.2.**

É importante registrar que não há interferência da recuperação elástica do material no cálculo, visto que a realização da medição da diagonal é realizada posteriormente a execução da indentação e não simultaneamente a ela.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo está organizado em duas seções: a primeira foca nos tratamentos simples, isto é, de nitretação e de cromatização, e a segunda seção foca nos tratamentos duplos, ou seja na discussão do impacto da combinação dos tratamentos de nitretação seguida de cromatização e de cromatização seguida de nitretação.

Para cada tratamento, simples ou duplo, se avaliou a influência do teor de carbono comparando-se os aços SAE 1015 (0,14 wt% C) e DIN C45Pb (0,47 wt% C), e na influência do teor dos elementos de liga comparando-se os aços DIN C45Pb (aproximadamente 1,5 wt% liga, à exceção do chumbo que não se mistura a matriz) e DIN X40CrMoV5-1 (aproximadamente 8,0 wt% liga).

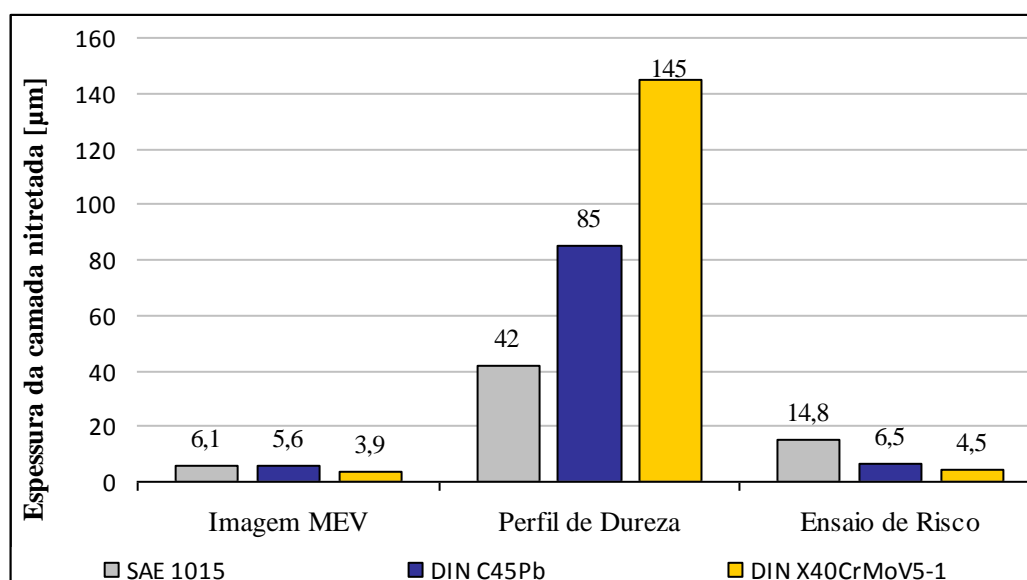
A sequência de análise verificou inicialmente a espessura afetada pelos tratamentos aplicados, que é o objetivo primordial da realização dos tratamentos termoquímicos de superfície: o de conferir variação nas propriedades dos materiais pela geração de um gradiente de composição química na superfície adicionado até atingir a composição química inicial da matriz.

Foi determinada a influência dos ciclos térmicos nos substratos através das curvas de resfriamento contínuo (CRC), permitindo separar quais resultados são decorrentes da difusão dos elementos adicionados, daqueles que são consequência do ciclo térmico de cada tratamento. Após, foi analisada a estrutura resultante da aplicação dos tratamentos por microscopia óptica e de varredura, com auxílio de análise da composição química semi-quantitativa e confirmação dos elementos presentes pela análise de fases via DRX. Por fim verificaram-se os dados de dureza superficial, analisando-se também a influência ou não do substrato nos valores obtidos em função da profundidade de endentação gerada na superfície durante a medição.

A título de estudo exploratório, foram realizados testes de resistência à corrosão por névoa salina, para comparação com dados obtidos na literatura para a sequência de cromatização/nitretação que se mostram promissores quando comparado a realização somente de cromatização. As imagens detalhadas das amostras após 0, 2, 6, 24 e 96 horas de exposição encontram-se no Anexo 03.

#### 4.1. SUPERFÍCIES NITRETADAS

A análise da espessura afetada pelo tratamento de nitretação mostra que o método de medição tem um papel determinante no resultado final. A Figura 4.1 resume o resultado de medição de espessura para os diferentes aços em estudo e técnicas de medida utilizadas. Os resultados mostram que a medição diretamente da imagem MEV (média de 15 medições) e através do ensaio de risco (cálculo por medição única) apresentam valores consideravelmente menores que aqueles medidos pelo perfil de dureza (cálculo por medição única).

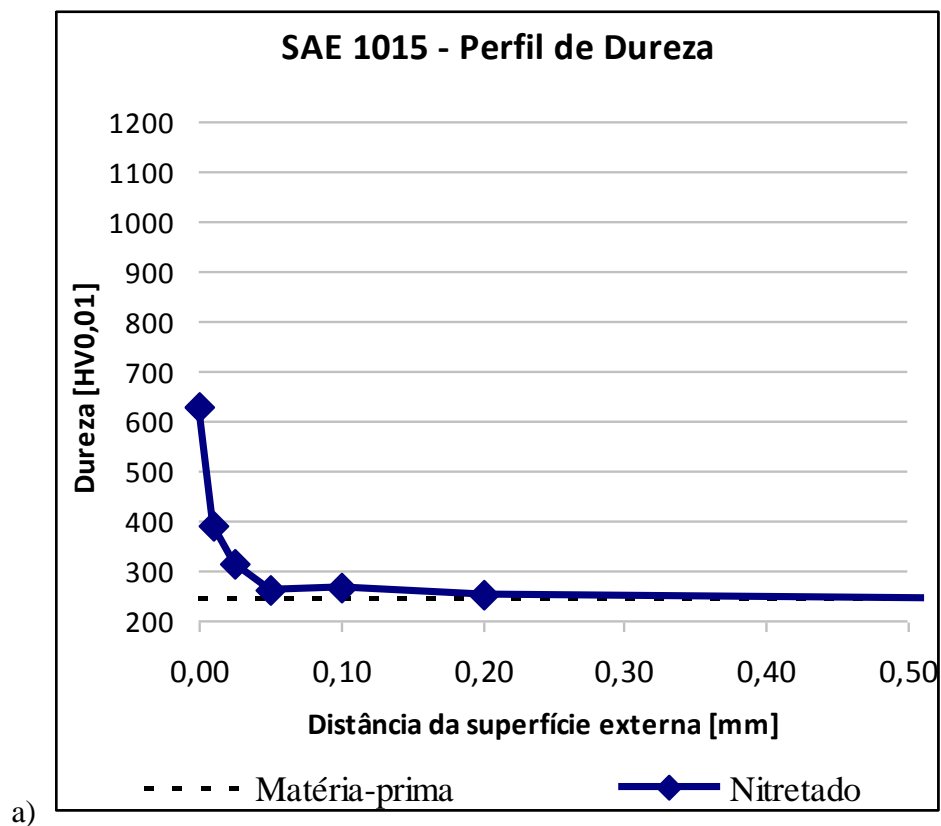


**Figura 4.1.** Espessura média da camada formada pela nitretação nos aços.

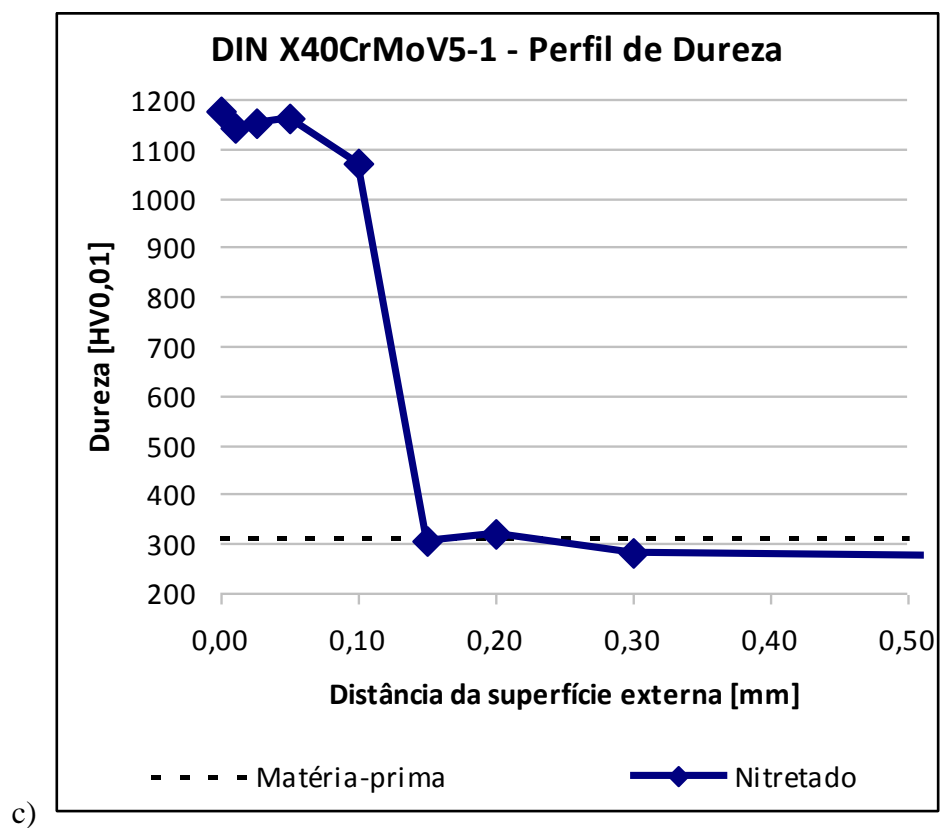
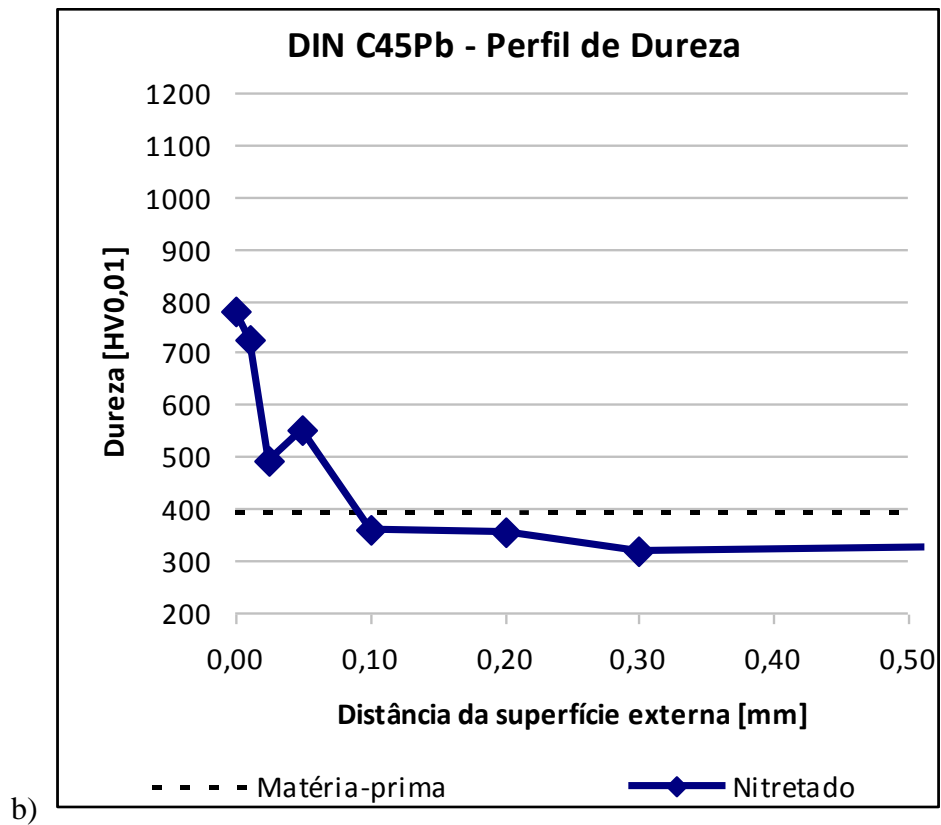
As diferenças de espessura medidas em função da técnica utilizada podem ser compreendidas analisando o que cada técnica está medindo. Medidas que utilizaram as imagens do MEV e ensaios de risco referem-se a camada externa (de diferente coloração nestes métodos e de fácil visualização), enquanto que a espessura medida pelo perfil de dureza corresponde à camada externa mais a camada interna de difusão. Esta consideração é reforçada quando se verifica o perfil de dureza dos três aços, Figura 4.2, e sua correlação com a dureza de matéria-prima.

Para os três aços em estudo existem diferenças marcadas entre a superfície e a região não afetada pelo tratamento. De acordo com perfil de dureza o efeito do teor de

carbono é marcante na profundidade de tratamento, sendo que o aço DIN C45Pb apresenta uma profundidade uma vez maior de penetração do nitrogênio (85  $\mu\text{m}$ ) quando comparado ao de baixo carbono (42  $\mu\text{m}$ ). A presença dos elementos de liga aumenta estas diferenças como confirma a medida de profundidade de nitretação no DIN X40CrMoV5-1, 145  $\mu\text{m}$  de profundidade, valor este cerca de 70% maior que o apresentado pelo aço DIN C45Pb.

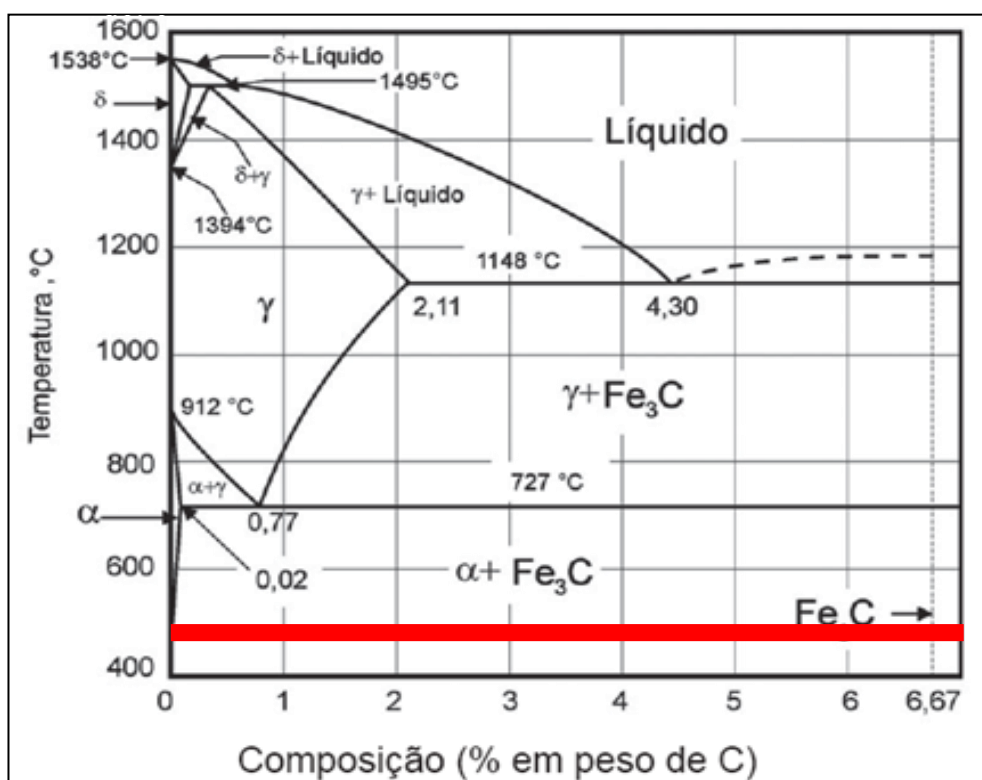






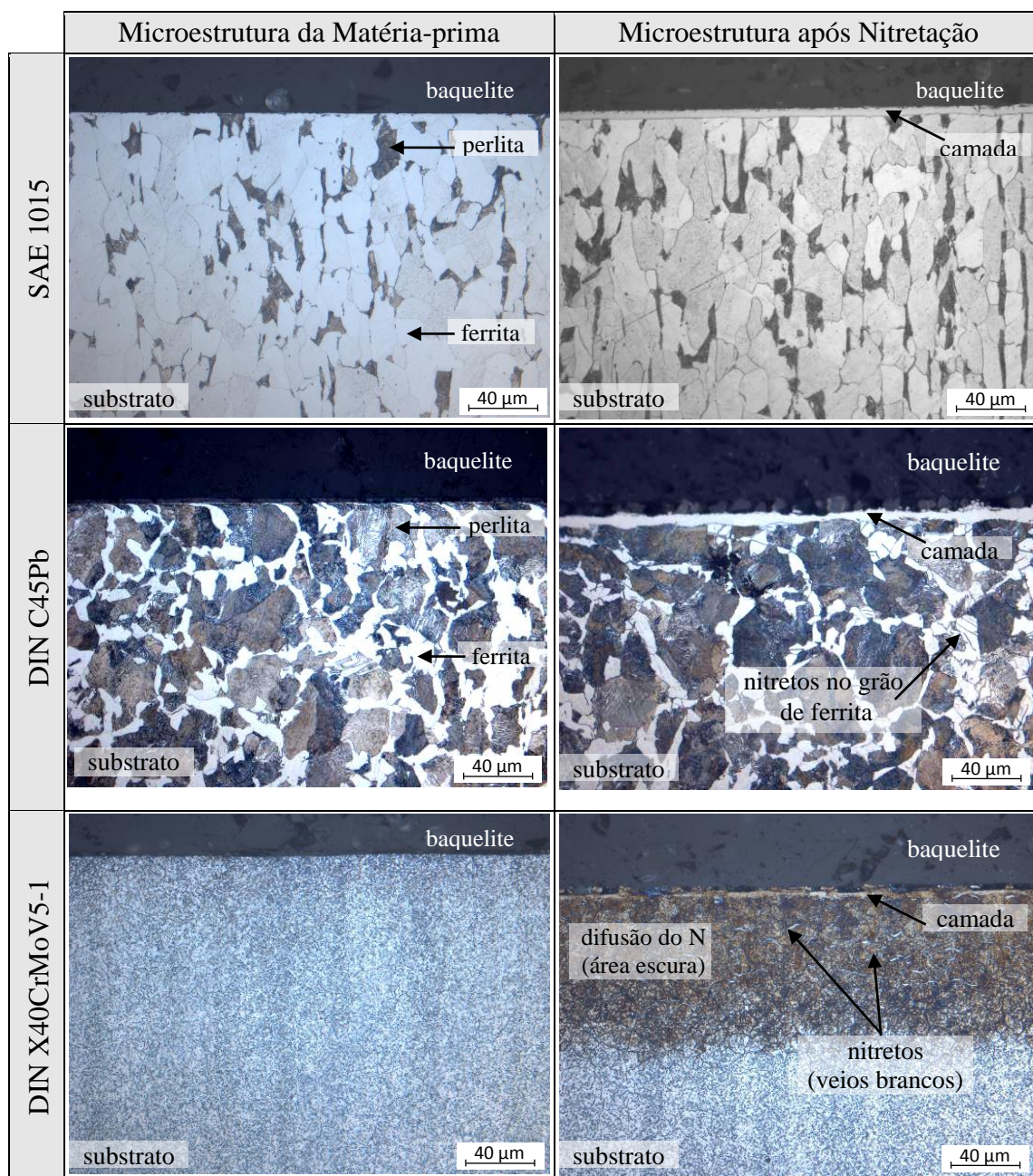
**Figura 4.2.** Perfil de dureza das superfícies nitretadas. a) aço SAE 1015, b) aço DIN C45Pb e c) aço DIN X40CrMoV5-1.

Para a análise dos resultados é importante considerar o impacto do ciclo térmico do tratamento termoquímico em cada um dos aços utilizados neste trabalho. Considerando a nitretação realizada a 470 °C por 24,5 h, o diagrama de fases Fe-C, Figura 4.3, em uma simplificação, demonstra que em virtude da reduzida temperatura do tratamento não há aquecimento até a região austenítica para que a etapa de resfriamento permita a alteração da microestrutura original.



**Figura 4.3.** Diagrama de fases do sistema binário Fe-C [adaptado de ASM Vol.3, 1992] com representação em vermelho da temperatura empregada na nitretação.

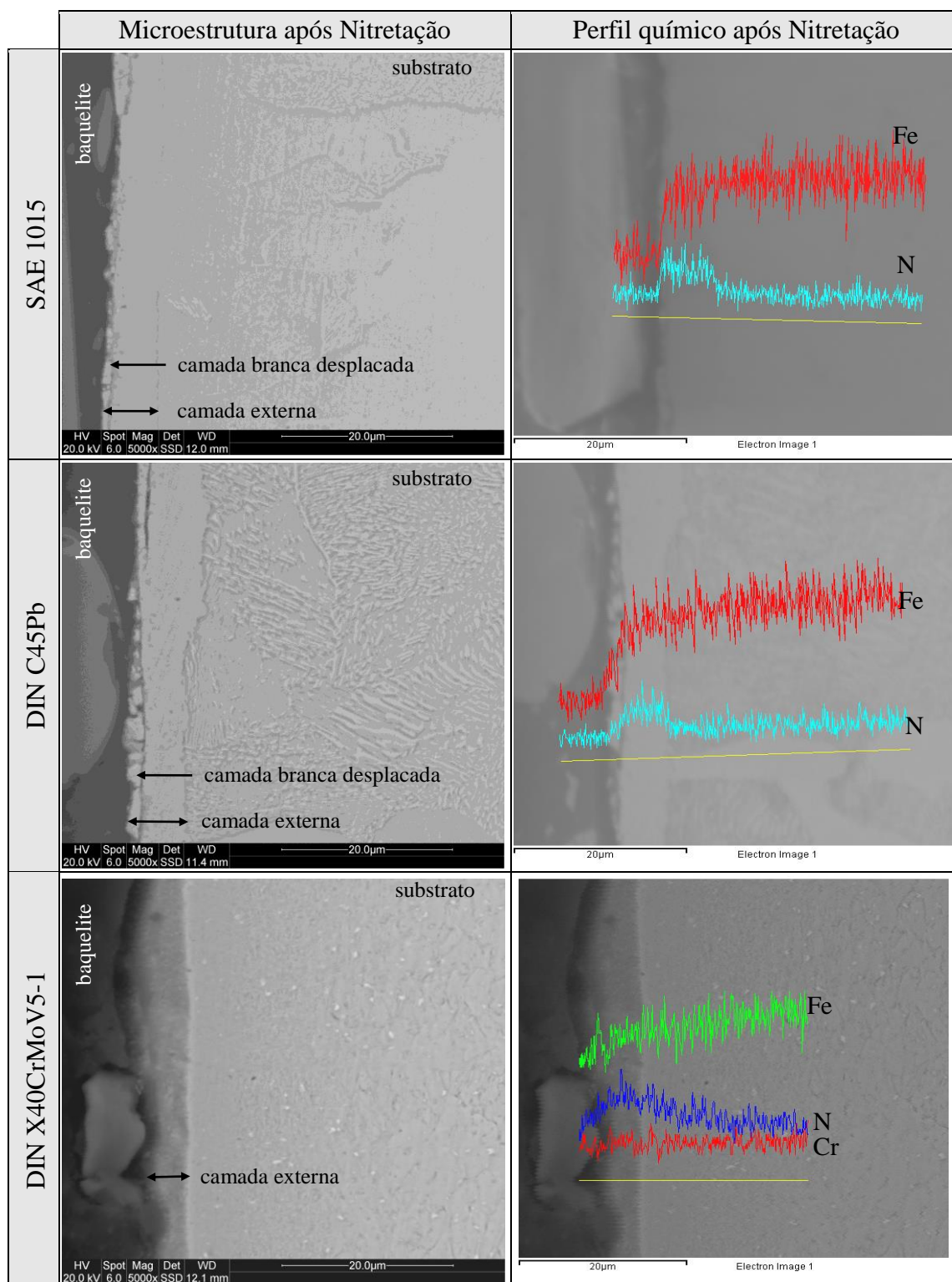
Análise da microestrutura, Figura 4.4, mostra o impacto que o ciclo térmico imposto pelo tratamento de nitretação teve na microestrutura na região de núcleo da amostra. Nos aços ao carbono SAE 1015 e DIN C45Pb a estrutura no núcleo permanece com a microestrutura original, e é possível identificar a camada tratada em uma região bem superficial. O aço de maior teor de carbono exibe um crescimento de grão após as 24 h de exposição a 470 °C. O aço ligado após nitretação exibe junto da superfície uma espessura significativa correspondente a difusão do nitrogênio (confirmada pelo perfil de dureza), apesar do núcleo da amostra permanecer com estrutura inicial.



**Figura 4.4.** Micrografia óptica das camadas nitretadas em comparação à condição de matéria-prima.

Análise mais detalhada das camadas formadas foi feita recorrendo à microscopia eletrônica de varredura (Figura 4.5), que incluiu análise do perfil químico composicional semi-quantitativo das camadas externas.





**Figura 4.5.** Micrografia eletrônica de varredura e perfil químico composicional semi-qualitativo das camadas nitretadas.

Esta análise indica que para os aços de baixo e médio teor de carbono, a camada branca de elevada dureza e fragilidade [AHANGARANI et al., 2006] se deslocou, condição esta não verificada no aço ligado. Assim, apenas a camada de difusão no

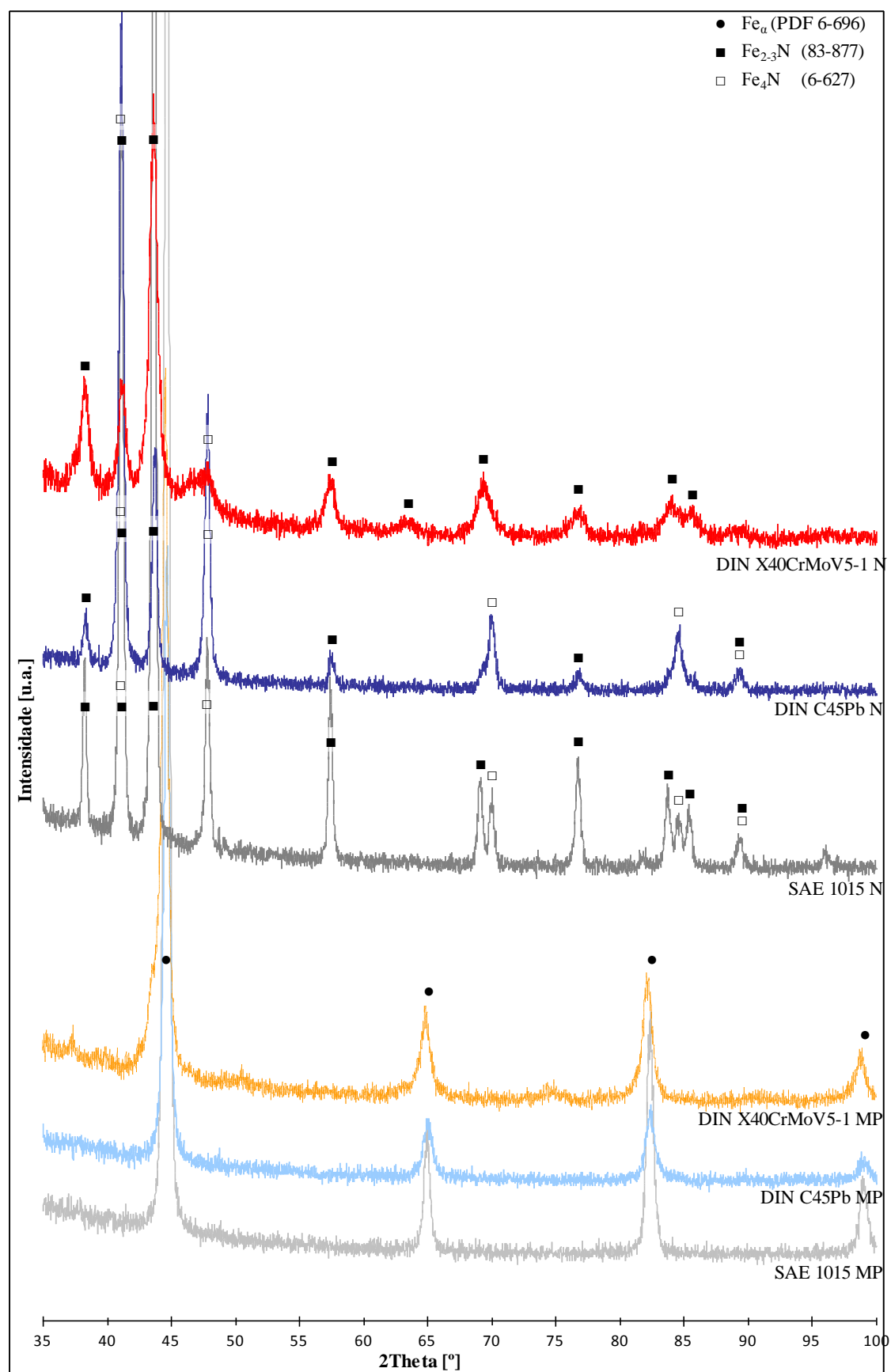
substrato foi registrada nos mapeamentos em linha, (Figura 4.5).

As medições do perfil químico (Tabela 4.1) executadas na região da camada externa sugerem que o teor de nitrogênio aumenta com o aumento do teor de carbono e este aumento é mais significativo com a adição de elementos de liga. Entretanto, é interessante observar que nos aços ao carbono o perfil de nitrogênio exibe uma transição abrupta entre a camada tratada e o núcleo do aço enquanto que no aço ligado se identifica uma transição mais suave.

**Tabela 4.1.** Composição química semi-quantitativa na seção transversal considerando a região da camada externa para os aços nitretados.

Aço	Composição química [wt%]		
	Fe	Cr	N
SAE 1015	93,6	-	5,9
DIN C45Pb	93,0	-	6,3
DIN X40CrMoV5-1	71,3	6,0	16,5

Corroboram com a leitura do perfil químico composicional a realização das análises DRX, que identificaram a presença das fases  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  e  $\text{Fe}_4\text{N}$  em todas as superfícies, Figura 4.6.

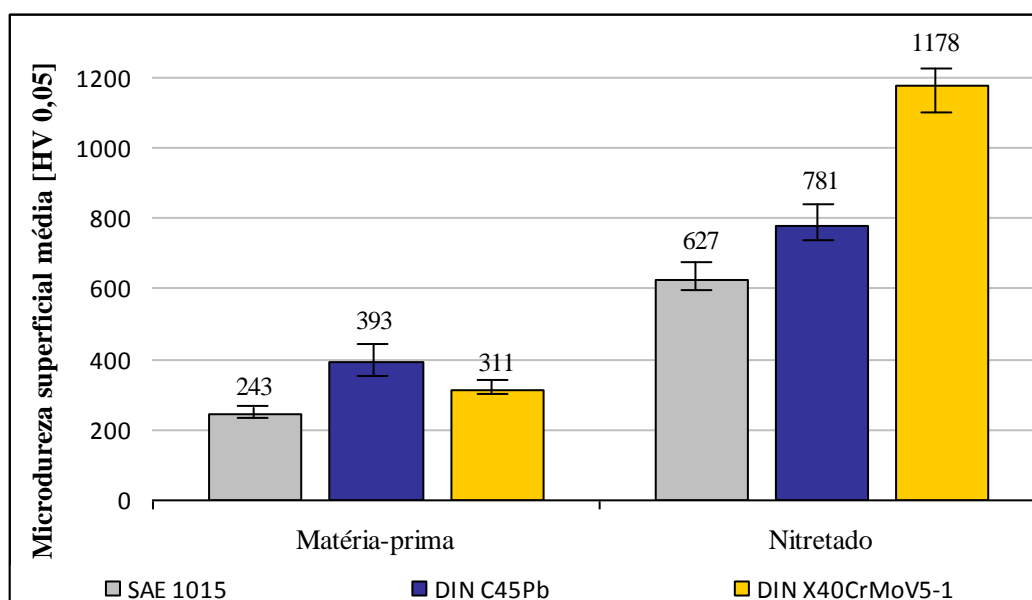


**Figura 4.6.** Difratoograma dos aços submetidos à nitretação (N) em comparação à condição de matéria-prima (MP).

Analisando o efeito do teor de carbono, comparando-se os difratogramas dos aços SAE 1015 e DIN C45Pb verifica-se que no aço de menor teor de carbono existe uma maior quantidade de picos detectados para a fase  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ . Isto se deve à maior espessura da camada externa neste aço quando comparado ao médio carbono. Porém, quando introduzido o efeito dos elementos de liga, identifica-se a presença mais significativa do  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ , em detrimento de  $\text{Fe}_4\text{N}$  na região da camada externa apesar de a espessura da mesma ser ligeiramente menor no aço ligado. A observação de que a camada do aço ligado não deslocou, diferente do que ocorreu no aço médio carbono, pode ser associada à menor fragilidade da fase  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  presente em maior quantidade pela intensidade dos picos detectados.

A variação do teor de carbono não teve impacto na dureza medida na superfície tratada, Figura 4.7, pois o range de 150 HV0,05 existente entre DIN C45Pb e SAE 1015 nas condições de matéria-prima, se manteve após a realização do tratamento de nitretação. Observa-se que os valores obtidos para os aços baixo e médio carbono encontram-se nos patamares de dureza encontrado na literatura para os nitretos de ferro, da ordem de  $6,6 \pm 0,5$  GPa (HIROTA et al., 2005; LIN et al., 2011 e CHEN et al., 2014).

Entretanto, a presença de elementos de liga, aço DIN X40CrMoV5-1, resultou em um aumento significativo em comparação ao aço DIN C45Pb, gerado possivelmente pela maior formação de nitretos no material.

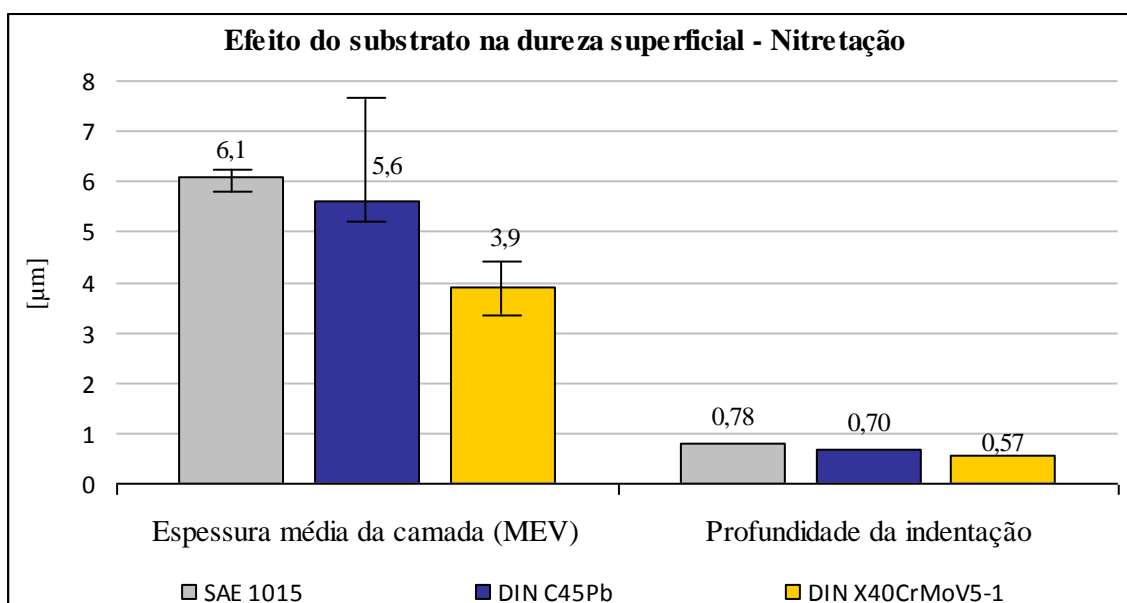


**Figura 4.7.** Microdureza superficial média dos aços submetidos à nitretação em comparação à condição de matéria-prima.

Para validar a análise da dureza superficial foi verificada a profundidade de indentação do penetrador.

Valores reais de módulo elástico e dureza de filmes (depositados) podem ser obtidos se a profundidade de penetração da ponta não ultrapassar 5% e 10%, respectivamente, da espessura do mesmo (HAY & PRARR, 2000 e BROTZEN, 1994).

Apesar de neste trabalho ter-se a avaliação de filmes formados sobre o substrato e não depositados, usou-se esta mesma condição de análise, considerando a não influência do substrato em durezas medidas em profundidades menores de 10% da espessura média da camada. Acima de 10% foi necessária a comparação com dados de literatura para análise da influência ou não do substrato no valor medido.



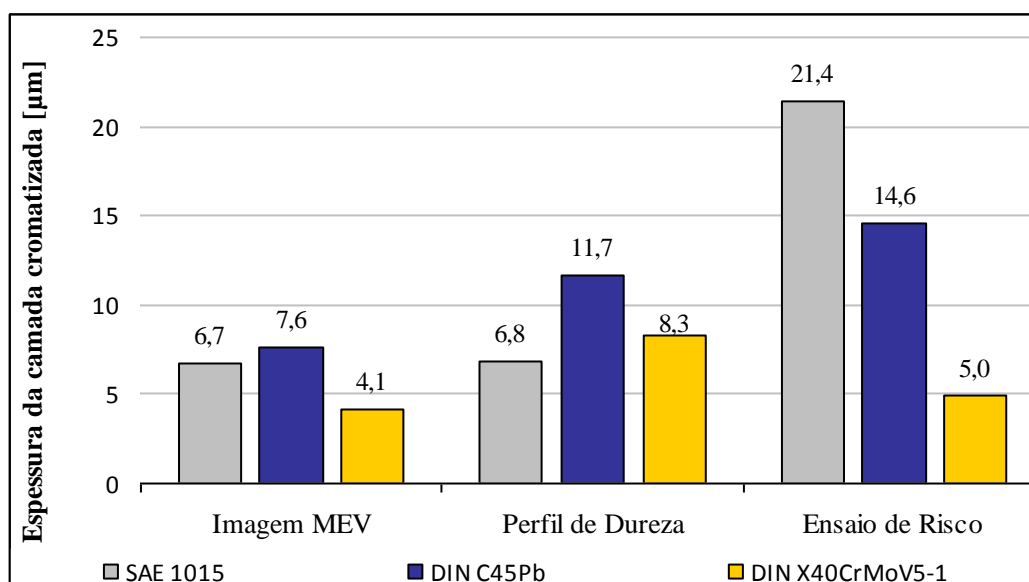
**Figura 4.8.** Comparação entre a espessura média da camada e a profundidade da impressão do exame de dureza nas amostras nitretadas.

Considerando a profundidade de indentação de aproximadamente 12 a 15% da espessura da camada medida, é necessário comparar com os dados de dureza encontrados na literatura para confirmar se o efeito da dureza do substrato foi representativo na medição da dureza. Visto que Chen et. al em 2014 citam como aproximadamente  $6,6 \pm 0,5$  GPa a dureza para  $\text{Fe}_4\text{N}$  encontrado em aços baixo e médio carbono submetidos a nitretação, pode-se afirmar que não houve interferência do substrato nas medições realizadas, pois foram encontrados 6,1 e 5,6 GPa de dureza para os aços baixo e médio carbono respectivamente.

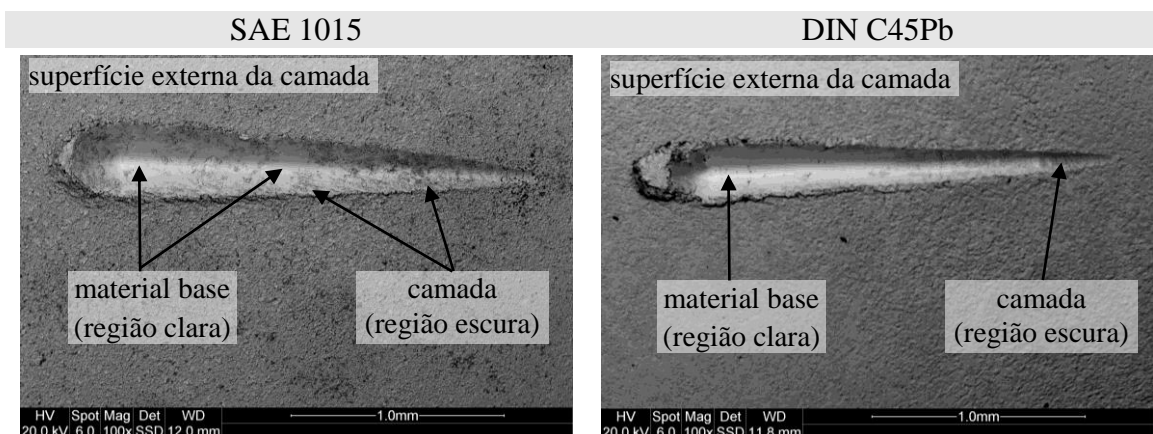


## 4.2. SUPERFÍCIES CROMATIZADAS

A análise da espessura da camada das peças cromatizadas apresentou uma tendência divergente da ocorrida para nitretação (Figura 4.9) apesar dos valores medidos pelos três métodos serem mais similares entre si. O aumento do teor de carbono resulta em aumento da espessura tratada medida através da imagem ao MEV e pelo perfil de dureza, comportamento este associado à maior afinidade com o cromo. A medida pelo ensaio de risco sugere que a profundidade de penetração foi maior no aço de menor teor de carbono, comportamento que pode ser explicado pela maior deformação em consequência do substrato de dureza menor. Isto é comprovado na imagem obtida do sulco, Figura 4.10, que mostra que o sulco formado se apresenta com maior largura (e conseqüente penetração) no caso do aço SAE 1015.



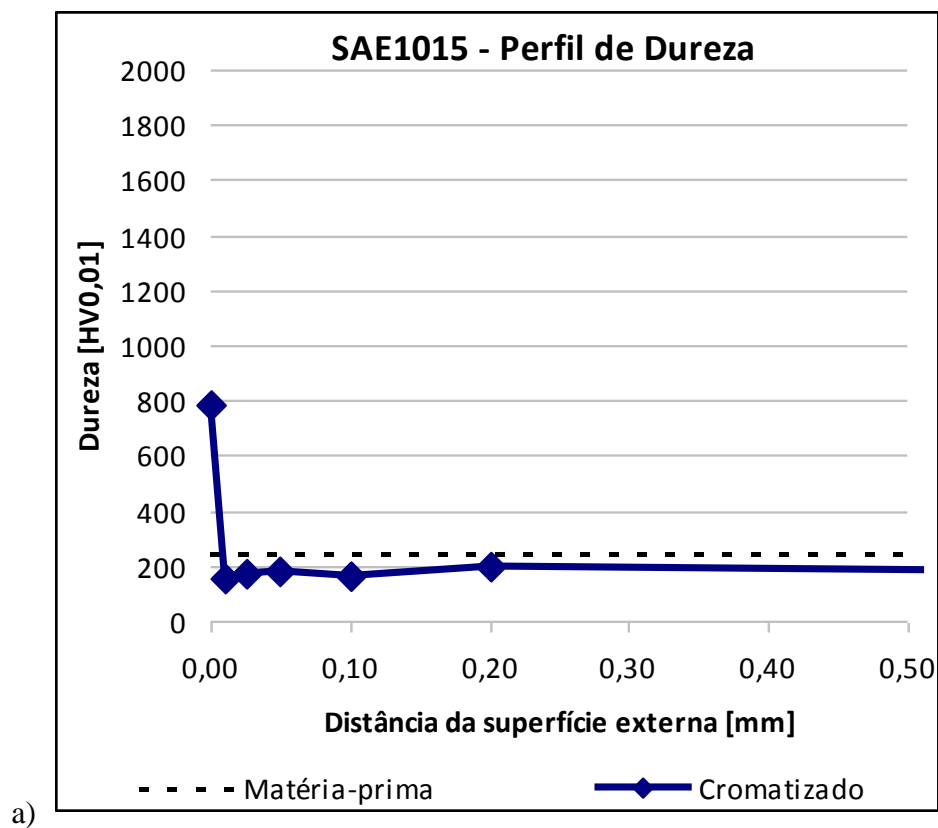
**Figura 4.9.** Espessura da camada formada pela cromatização nos aços.

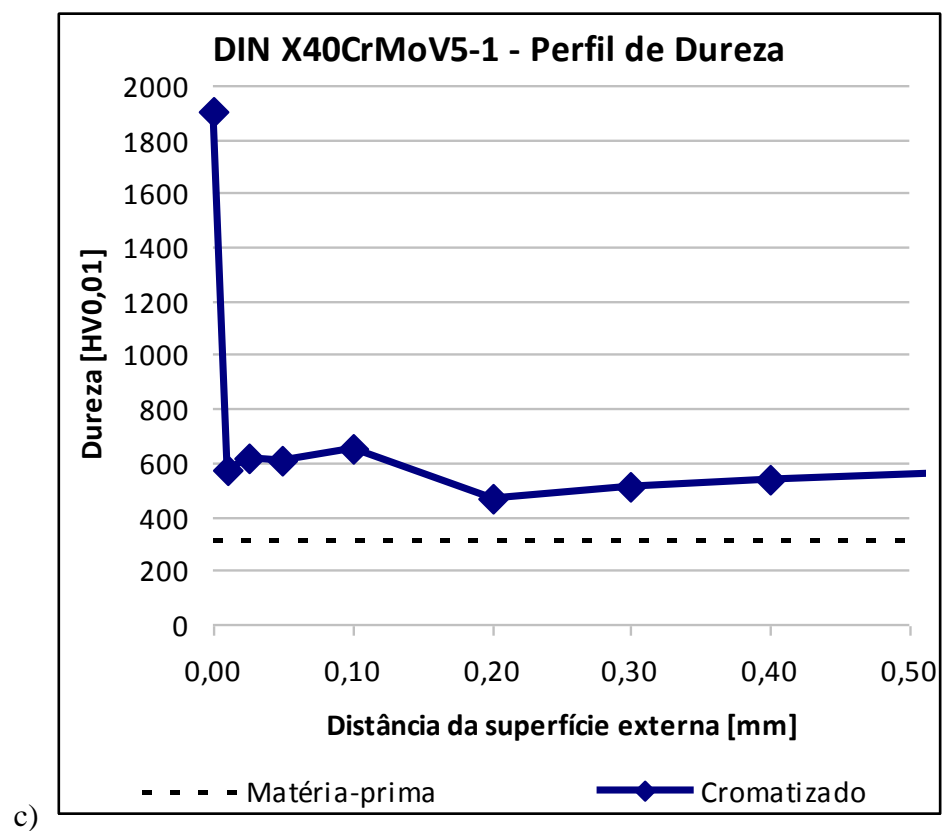
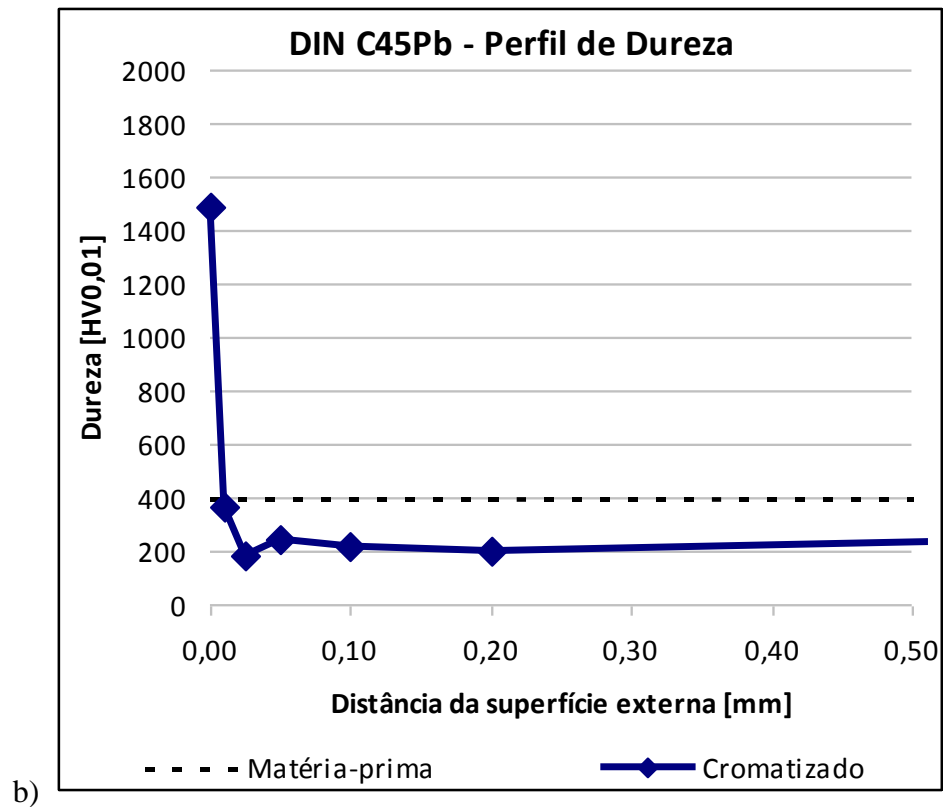


**Figura 4.10.** Imagens MEV dos sulcos gerados pelo ensaio de riscamento sobre os substratos cromatizados.

O aço de maior teor de elementos de liga demonstrou uma redução da espessura, medida pelas três técnicas utilizadas.

Os perfis de dureza das camadas cromatizadas (Figuras 4.11) indicam para todos os aços que após a região da camada externa existe uma queda abrupta de dureza, demonstrando uma região de difusão muito pequena, quando comparada aquela identificada nas superfícies nitretadas. Este comportamento pode ser associado a curta duração (1 h) do tratamento de cromatização, não fornecendo tempo suficiente para que os átomos de cromo, de tamanho equivalente aos de ferro, pudessem alcançar grande penetração por difusão em direção ao núcleo. Condição esta diferente da nitretação, que envolve a difusão de átomos intersticiais, mais fáceis de se movimentarem na estrutura apesar da menor temperatura de tratamento, somado ao maior tempo de tratamento que favorece a difusão em maiores profundidades.

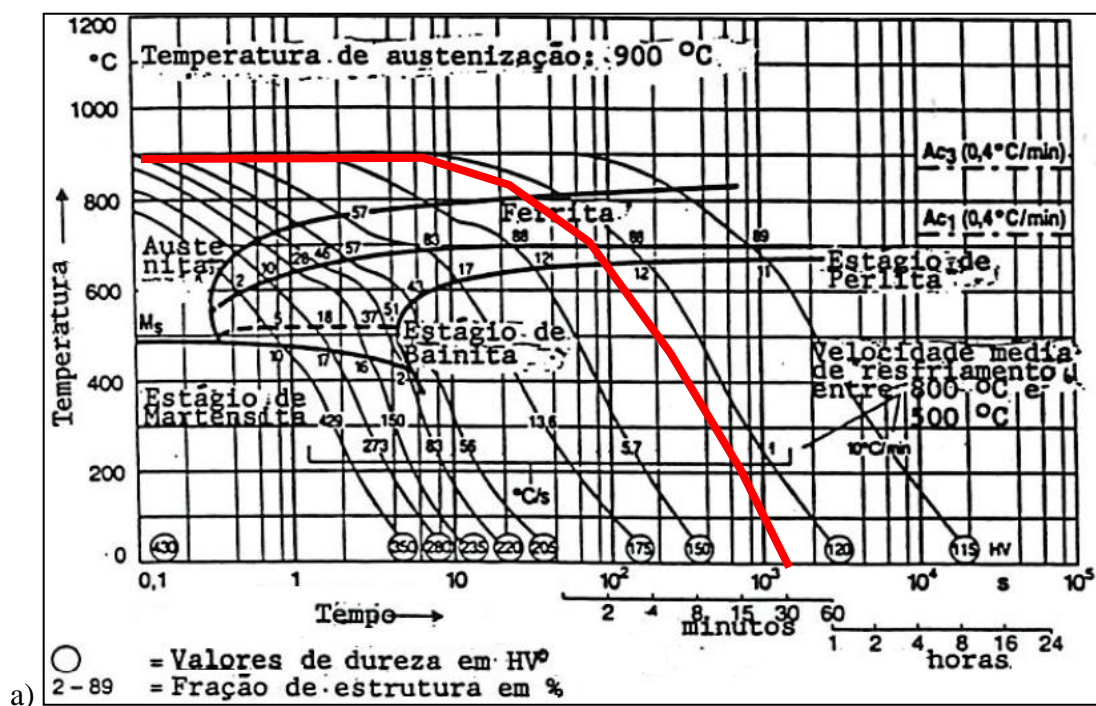




**Figura 4.11.** Perfil de dureza da camada formada pela cromatização. a) aço SAE 1015, b) DIN C45Pb e c) aço DIN X40CrMoV5-1.

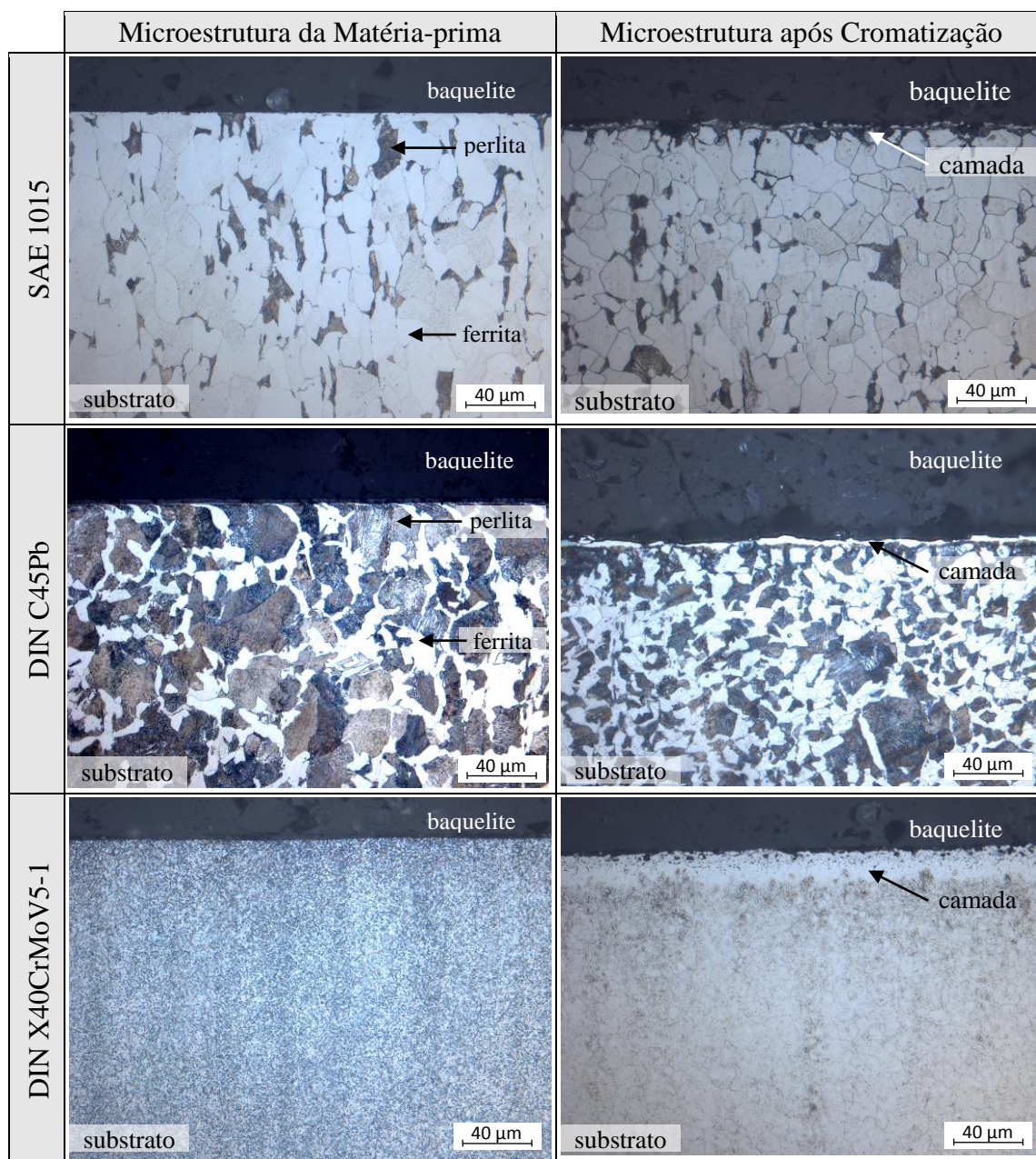
Os perfis de dureza também indicam que nas condições de cromatização o núcleo das peças de aço baixo carbono não sofre alteração da dureza em relação a matéria prima. Entretanto, o aço com maior teor de carbono sofre transformações de fase em relação à condição da matéria prima e resulta em queda de dureza. O diagrama CRC do aço DIN C45Pb (Figura 4.12.b) mostra que o ciclo térmico da cromatização impõe austenitização do aço seguida de transformação eutetóide no resfriamento em condições que resultam em um menor tamanho de grão. Comportamento que contrasta com o ciclo térmico imposto ao aço SAE 1015 (Figura 4.12.a) que não é suficiente para a completa austenitização do material minimizando as alterações na estrutura e conseqüente dureza.

A adição de elementos de liga, resulta em um aumento da dureza do substrato após o ciclo térmico da cromatização que pode ser associado a austenitização seguida de transformação para estrutura martensítica no resfriamento de acordo com o diagrama CRC do referido aço (Figura 4.12.c) que possui dureza mais elevada que a condição inicial (bainítica+martensítica). Esta análise é confirmada pela observação da estrutura dos diferentes aços após tratamento de cromatização, Figura 4.13.





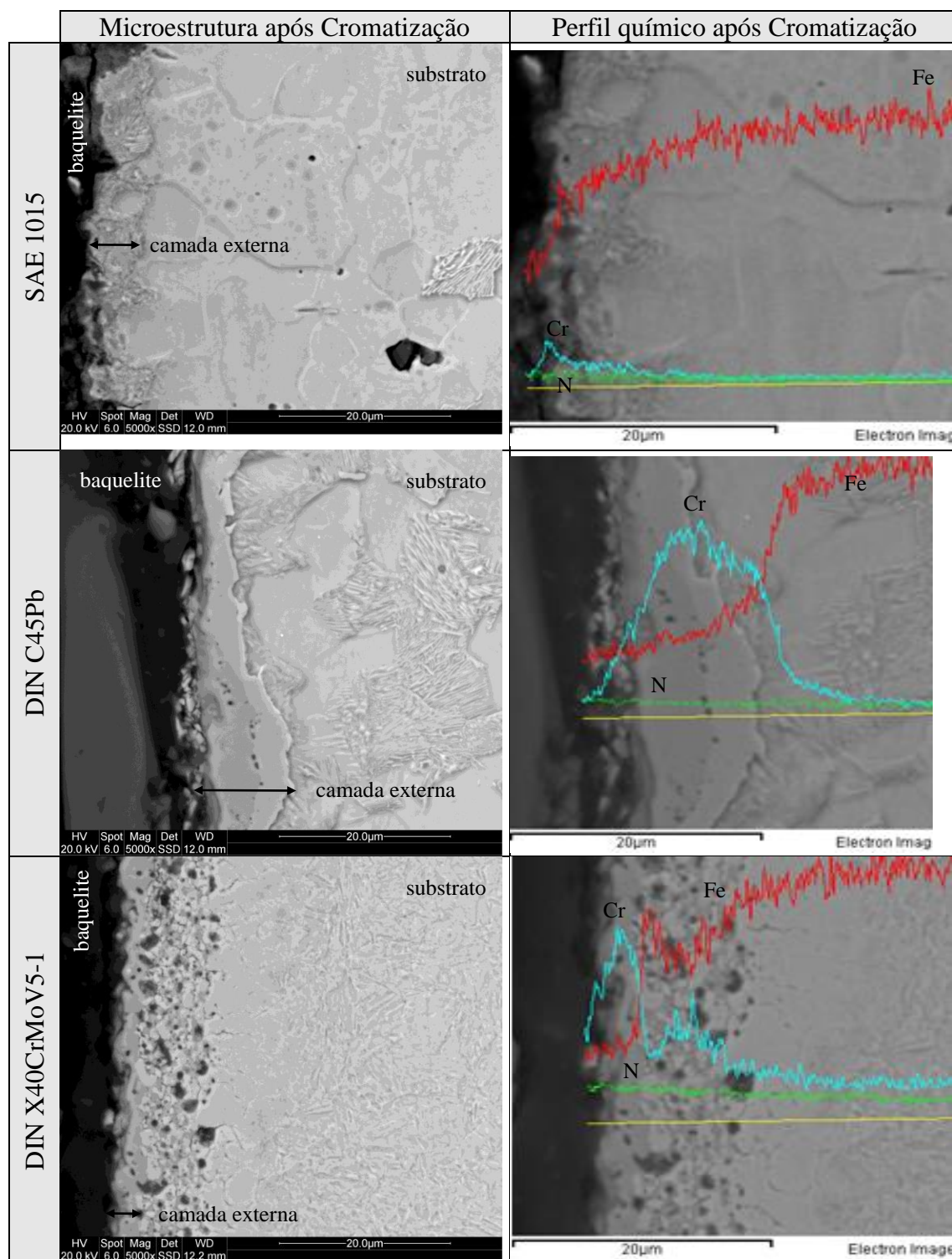




**Figura 4.13.** Micrografia óptica das camadas cromatizadas em comparação à condição de matéria-prima.

O detalhamento das camadas cromatizadas em função do teor de carbono e da adição de elementos de ligas foi obtido em análise por microscopia eletrônica de varredura (Figura 4.14), complementada pelo perfil químico composicional semi-qualitativo das camadas externas em direção ao núcleo. Observa-se que o aumento do teor de carbono propiciou a formação de uma camada mais homogênea no aço DIN C45Pb em comparação ao SAE 1015. Já a presença dos elementos de liga gerou uma camada de menor espessura, e logo abaixo uma região que sugere uma alta densidade de

precipitados, como confirmado pelo pico de cromo nesta região medido pelo perfil químico para este elemento.

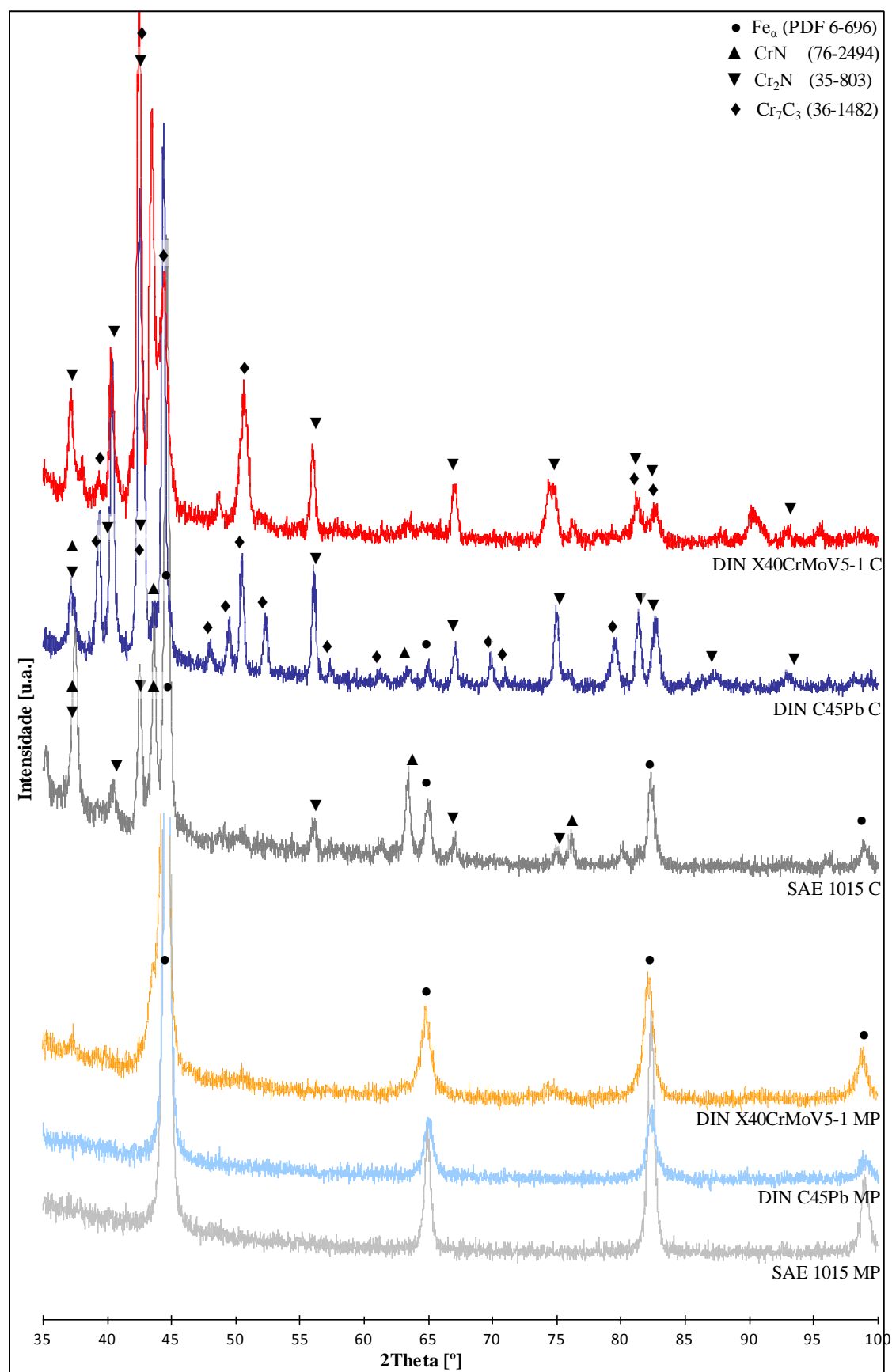


**Figura 4.14.** Micrografia eletrônica de varredura e perfil químico composicional semi-qualitativo das camadas cromatizadas.

A visualização das camadas no MEV confirmou que a camada do aço baixo



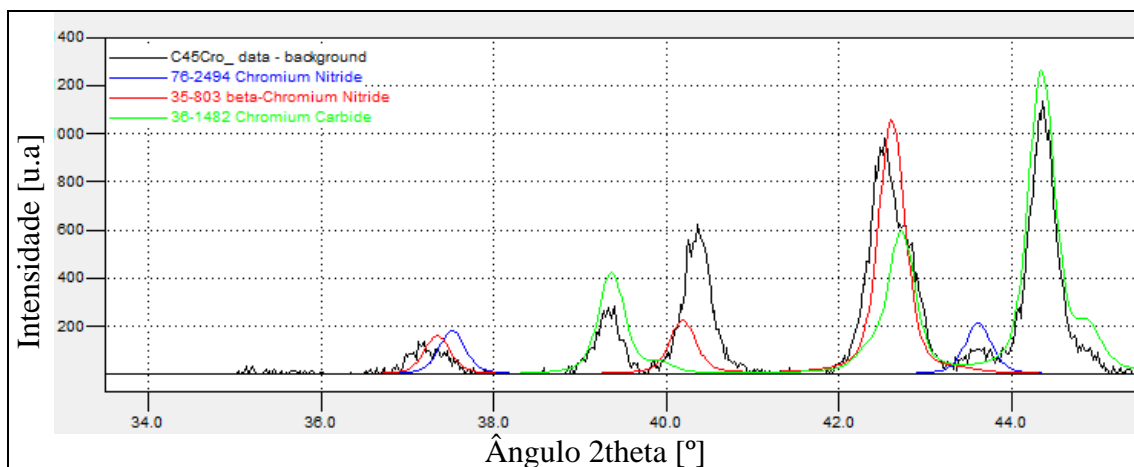




**Figura 4.15.** Difratoograma dos aços submetidos à cromatização (C) em comparação à condição de matéria-prima (MP).

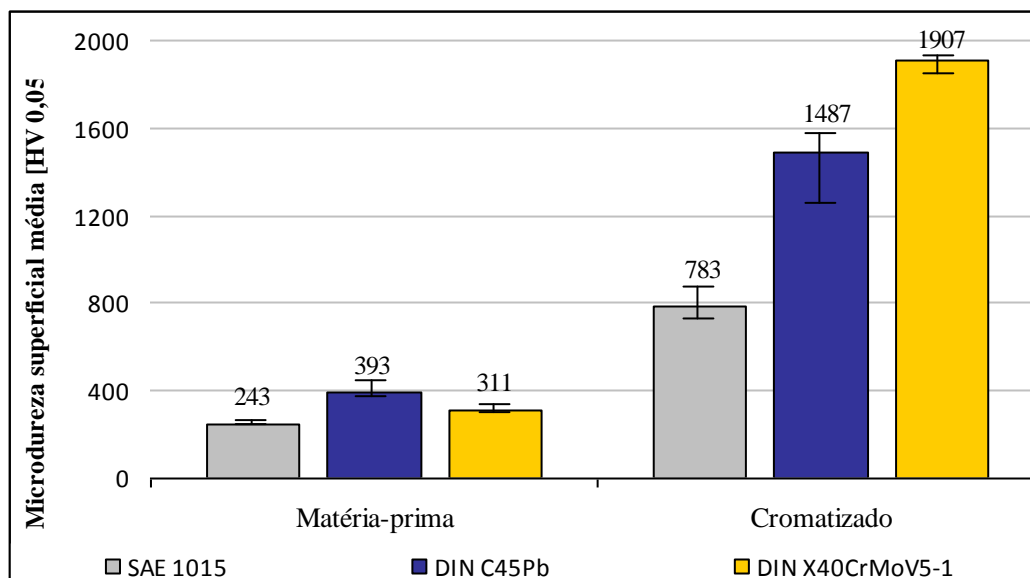
O aço SAE 1015 apresentou a formação de fases  $\text{CrN}$  e  $\text{Cr}_2\text{N}$ , além de indicar a presença de  $\text{Fe}_\alpha$  na camada externa. Após cromatização do aço de maior teor de carbono, a presença da fase  $\text{Fe}_\alpha$  não é mais detectada, e é identificado carboneto de cromo  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , e permanece a formação de  $\text{CrN}$  e  $\text{Cr}_2\text{N}$ . O processamento no aço ligado resulta na formação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  e  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , com isto pode-se afirmar que a disponibilidade de maiores teores de carbono determina a formação da carbeto de cromo independente da presença de elementos de liga.

A Figura 4.16 apresenta o detalhe da leitura realizada pelo difratograma entre os ângulos  $34^\circ$  e  $44,5^\circ$  para  $2\theta$ , indicando a presença das fases compostas de carbeto e nitretos de cromo detectados no aço DIN C45Pb submetido à cromatização.



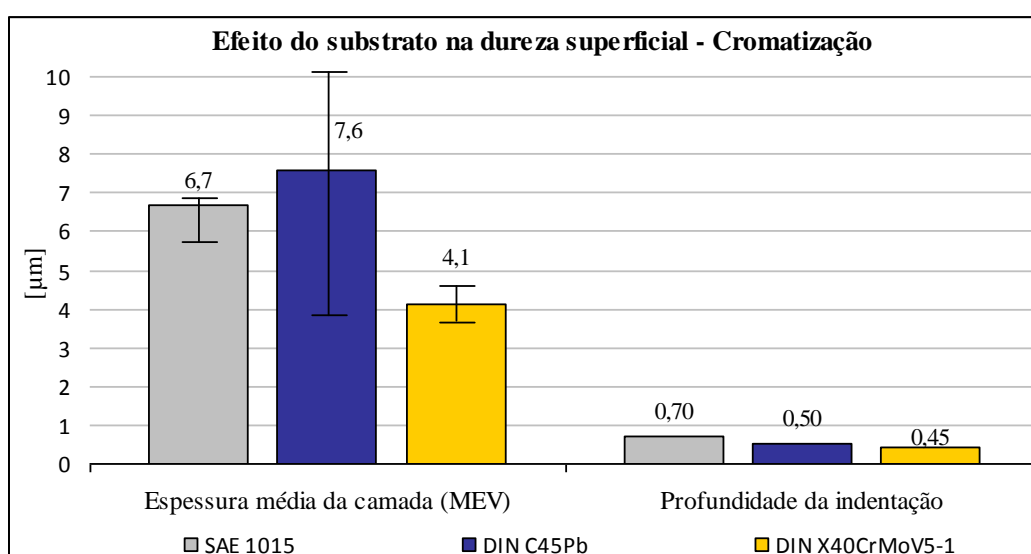
**Figura 4.16.** Detalhe do difratograma do aço DIN C45Pb submetido à cromatização (curva preta) sobreposto pelas curvas das fases  $\text{CrN}$  (azul),  $\text{Cr}_2\text{N}$  (vermelha) e  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  (verde).

A análise das fases presente nas superfícies cromatizadas pode ser relacionada com a dureza média medida na superfície (Figura 4.17), sendo confirmado o aumento significativa de dureza com o aumento do teor de carbono no aço (DIN C45Pb exibe 1487 HV<sub>0,05</sub> contrastando com 783 HV<sub>0,05</sub> do SAE 1015), associado a presença de carbeto de cromo do tipo  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  no DIN C45Pb que exibem dureza da ordem de 15-18 GPa (HIROTA et al., 2005), e ausência de solução sólida de ferrita ( $\text{Fe}_\alpha$ ). Os dois tipos de aço ao carbono apresentaram a formação de fases de nitretos de cromo com durezas de 26,2-27,3 GPa (LIN et al., 2011), o que também pode contribuir para as durezas medidas após processamento. Maiores durezas médias na superfície foram medidas para o aço ligado cromatizado, com camada formada por carbeto e nitretos de cromo.



**Figura 4.17.** Microdureza superficial média dos aços submetidos à cromatização em comparação à condição de matéria-prima.

A validação da medida da dureza superficial foi feita considerando a profundidade da indentação (Figura 4.18) gerada nas amostras cromatizadas, que se limitou a 10,3% da espessura da camada no aço SAE 1015, 6,6% para DIN C45Pb e 11,0% para DIN X40CrMoV5-1. Assim o risco de ter havido influência da dureza do substrato na medição da dureza superficial é baixo, apesar da dureza da fase tipo  $\text{Cr}_x\text{N}_y$  possuir maior dureza (26,2-27,3 GPa) que os valores analisados (LIN et al., 2011), pois no caso das amostras cromatizadas, fases de menor dureza também foram detectadas ( $\text{Fe}_a$ ).



**Figura 4.18.** Comparação entre a espessura da camada e a profundidade da impressão do exame de dureza nas amostras cromatizadas.

### 4.3. SUPERFÍCIES COM DUPLO PROCESSAMENTO

A realização dos tratamentos duplos apresentou uma tendência de comportamento de espessura da camada (Figuras 4.19 e 4.20) semelhante aos dados apresentados para o tratamento de somente cromatização (Figura 4.9). A medição pela imagem do MEV e pelo perfil de dureza apresentam o aço com médio teor de carbono com valores acima do aço de baixo teor carbono, e do aço ligado. Já analisando pelo ensaio de risco, igualmente ao caso da cromatização, quando o aumento do teor de carbono reduz a profundidade no momento da diferenciação de cores entre a região da camada externa e o substrato. A presença do teor de liga também reduz esta profundidade.

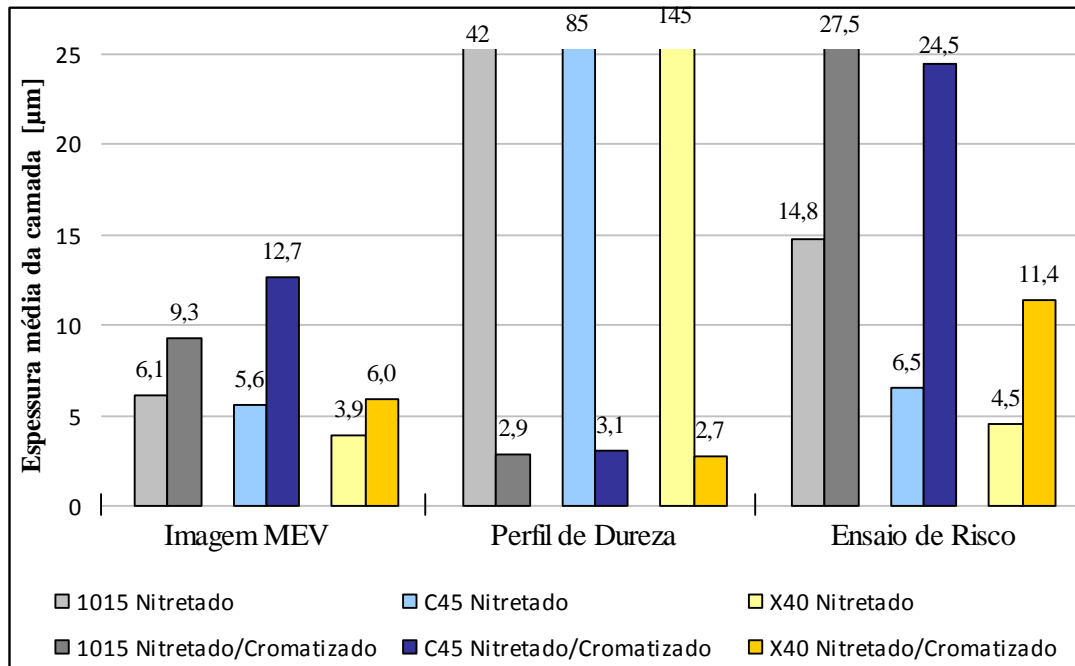
Para a sequência nitretação/cromatização as espessuras médias das camadas ficaram em 9,3  $\mu\text{m}$  para aço baixo carbono, 12,7  $\mu\text{m}$  para médio carbono e 6,0  $\mu\text{m}$  para o aço ligado. O valor do aço baixo carbono se assemelhou ao dado verificado na literatura para sequência semelhante, porém considerando nitretação por banho de sal a 575 °C por 2 horas. Neste caso [Ozdemir et al. em 2007], para aço em aço AISI 1010, as camadas médias se situaram entre 5,16 e 13,45  $\mu\text{m}$  para tempos de 1 ou 4 horas de cromatização em caixa a 1000 °C. A espessura maior detectada neste trabalho em relação ao de Ozdemir et. al, se dá pelo maior tempo de exposição das amostras a nitretação por plasma neste trabalho (22,5 horas) em comparação ao da literatura (2 horas).

Alterando-se a sequência, as espessuras menores encontradas após o processamento de cromatização/nitretação situaram-se com valores médios de 4,4  $\mu\text{m}$ , 5,2  $\mu\text{m}$  e 3,8  $\mu\text{m}$  para os aços SAE 1015, DIN C45Pb e DIN X40CrMoV5-1, sendo também estes dados semelhantes aos encontrados na literatura para tratamento duplo com cromatização seguido de nitretação [KIM et. al, 2003] no qual empregando-se cromatização por eletrodeposição com posterior tratamento de nitretação por plasma a 520 °C por 20 horas resultaram em camadas de espessura média menores de 5  $\mu\text{m}$  e 6  $\mu\text{m}$  para os carbeto e nitreto de cromo.

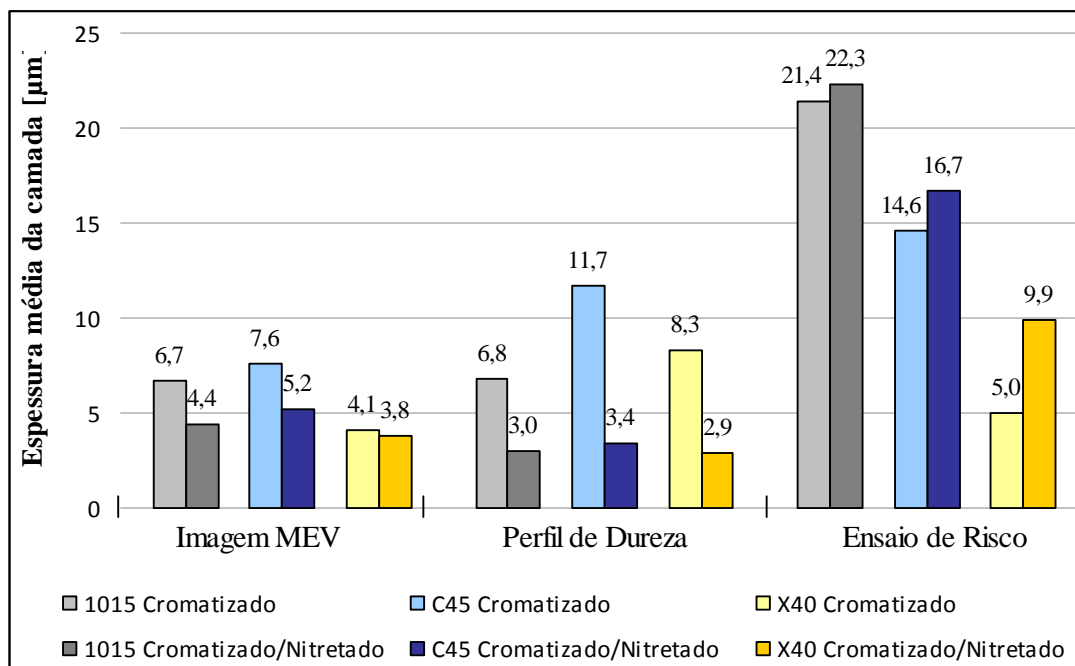
É interessante notar, que para os tratamentos duplos, o perfil de dureza se apresenta como o menor valor de espessura das três metodologias aplicadas, indicando que este procedimento permite a redução da camada de difusão.

Os perfis de dureza na Figura 4.21 mostram a quase ausência de camada de difusão e permitem a comparação com a condição prévia das amostras antes do segundo

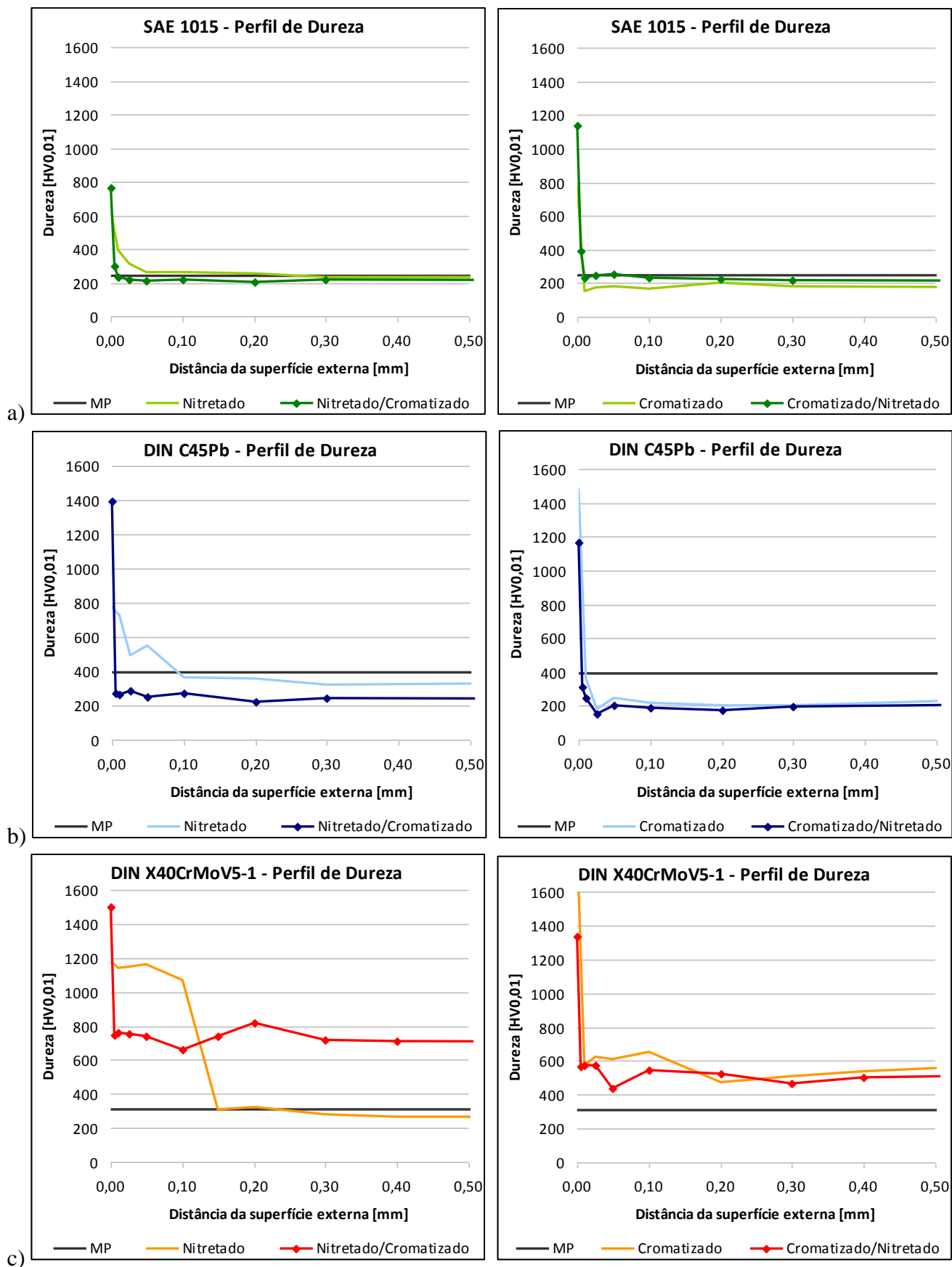
tratamento. De forma geral a realização de cromatização posterior a nitretação reduziu a profundidade efetiva da camada (camada externa + zona de difusão). Já a sequência oposta com cromatização seguida de nitretação manteve o perfil original de dureza. A maior temperatura de processamento na cromatização pode explicar este comportamento, facilitando a difusão para o interior do material.



**Figura 4.19.** Espessura média da camada formada pela aplicação do tratamento duplo de nitretação/cromatização (1015-SAE 1015; C45-DIN C45Pb; X40-DIN X40CrMoV5-1).



**Figura 4.20.** Espessura média da camada formada pela aplicação do tratamento duplo de cromatização/nitretação (1015-SAE 1015; C45-DIN C45Pb; X40-DIN X40CrMoV5-1).



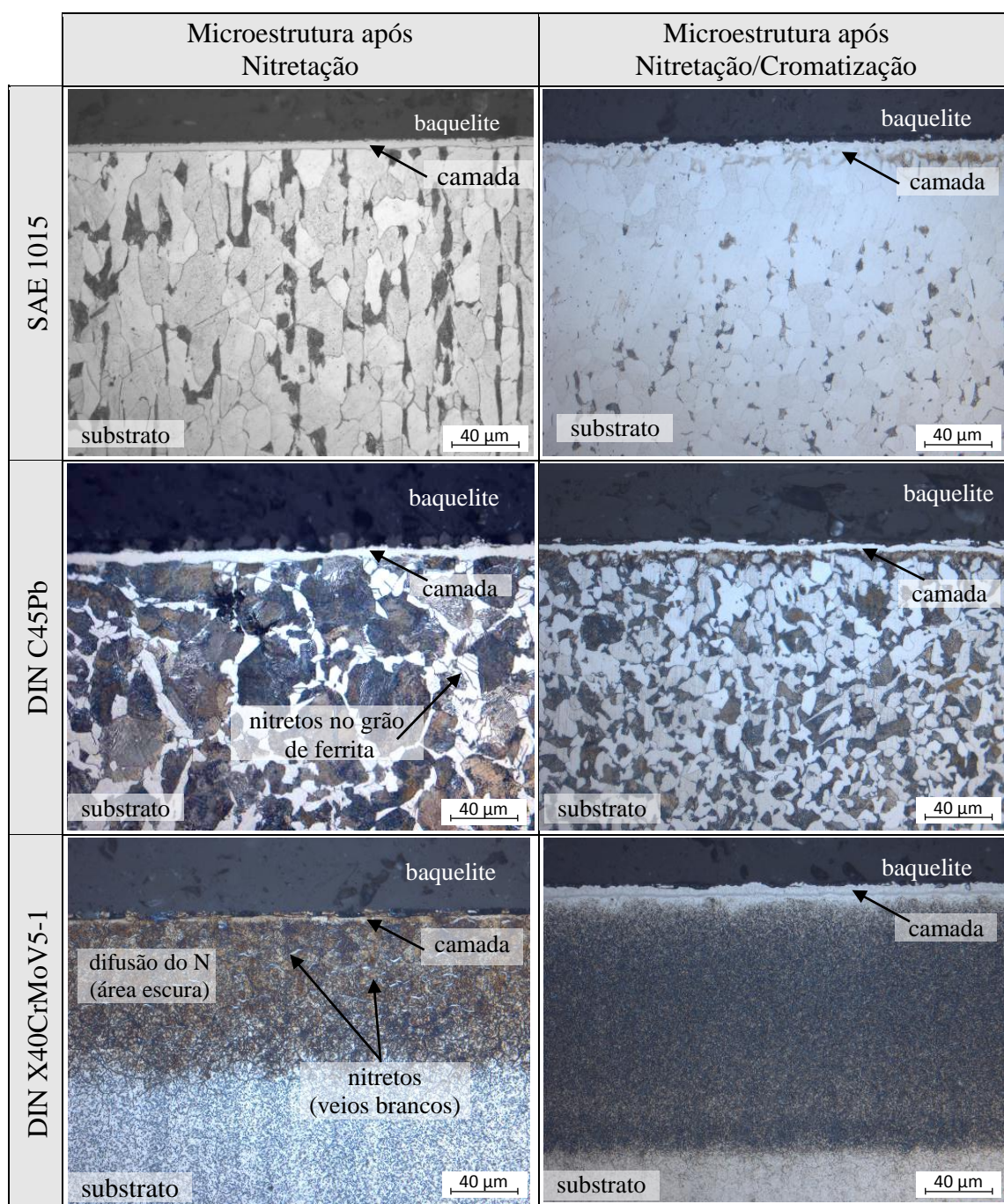
**Figura 4.21.** Perfil de dureza da camada formada pelos tratamentos duplos. a) aço SAE 1015, b) aço DIN C45Pb e c) aço DIN X40CrMoV5-1.

Avaliando o efeito do teor de carbono e dos elementos de liga nos aços, quando da sequência nitretação/cromatização, o segundo tratamento apresentou patamares de dureza e formato da curva semelhante no caso do aço baixo carbono SAE 1015. Porém, quando do processamento do aço de maior teor de carbono (DIN C45Pb), o segundo tratamento de cromatização reduziu em cerca de 100 HV a dureza média do substrato.

No processamento do aço ligado, a cromatização posterior a nitretação ampliou a dureza do substrato de aproximadamente 300 HV<sub>0,05</sub> para 700 HV<sub>0,05</sub>, e no caso da sequência cromatização/nitretação, o tratamento posterior de nitretação manteve as condições originais da peça com relação ao formato da curva de perfil de dureza, alterando somente o valor de dureza na superfície externa. Isto demonstra que na cromatização posterior a nitretação para o aço ligado, possibilitou maior penetração do nitrogênio na matriz, pelos caminhos preferenciais gerados durante o tratamento de nitretação. Efeito este não presente na sequência inversa de cromatização seguido de nitretação uma vez que além da presença de uma camada de Cr que pode impedir a penetração do N no aço, o segundo tratamento ocorre em temperatura significativamente mais baixas.

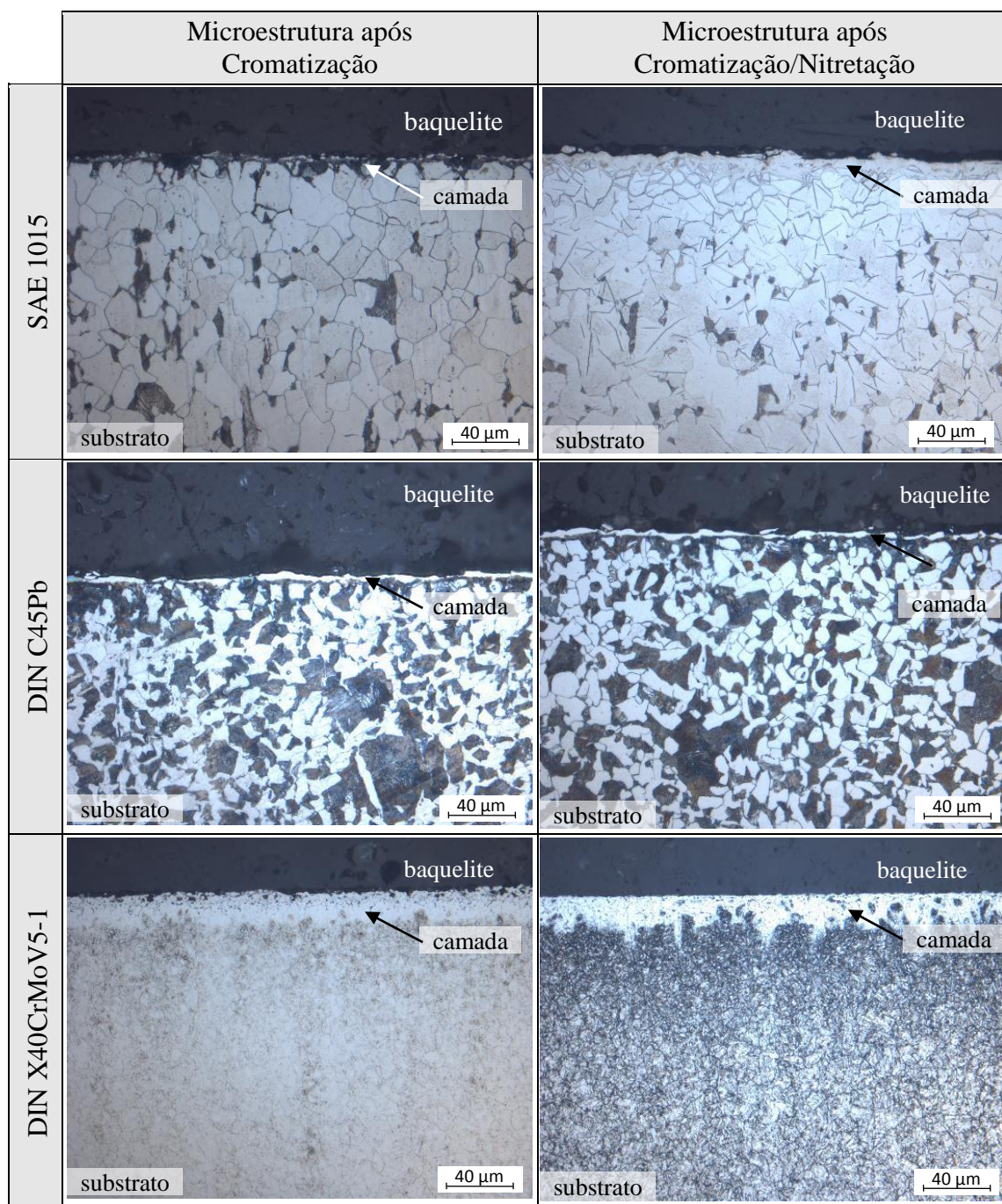
Para entender os mecanismos que originaram a variação da dureza do substrato após os tratamentos duplos, foi realizada visualização com microscopia óptica para análise de microestrutura, Figuras 4.22 e 4.23. Pode-se observar que a estrutura do substrato é determinada pelo ciclo térmico da cromatização, independente da sequência usada nos tratamentos duplos. Nota-se um “refino” da estrutura de grão nos aços SAE 1015 e DIN C45Pb após a sequência nitretação/cromatização, em relação a estrutura observada na nitretação. No caso do aço ligado, a estrutura martensítica enriquecida por nitrogênio pode justificar o aumento da dureza medido. Entretanto, as características de camada da superfície exibem alterações em relação ao tratamento simples prévio.





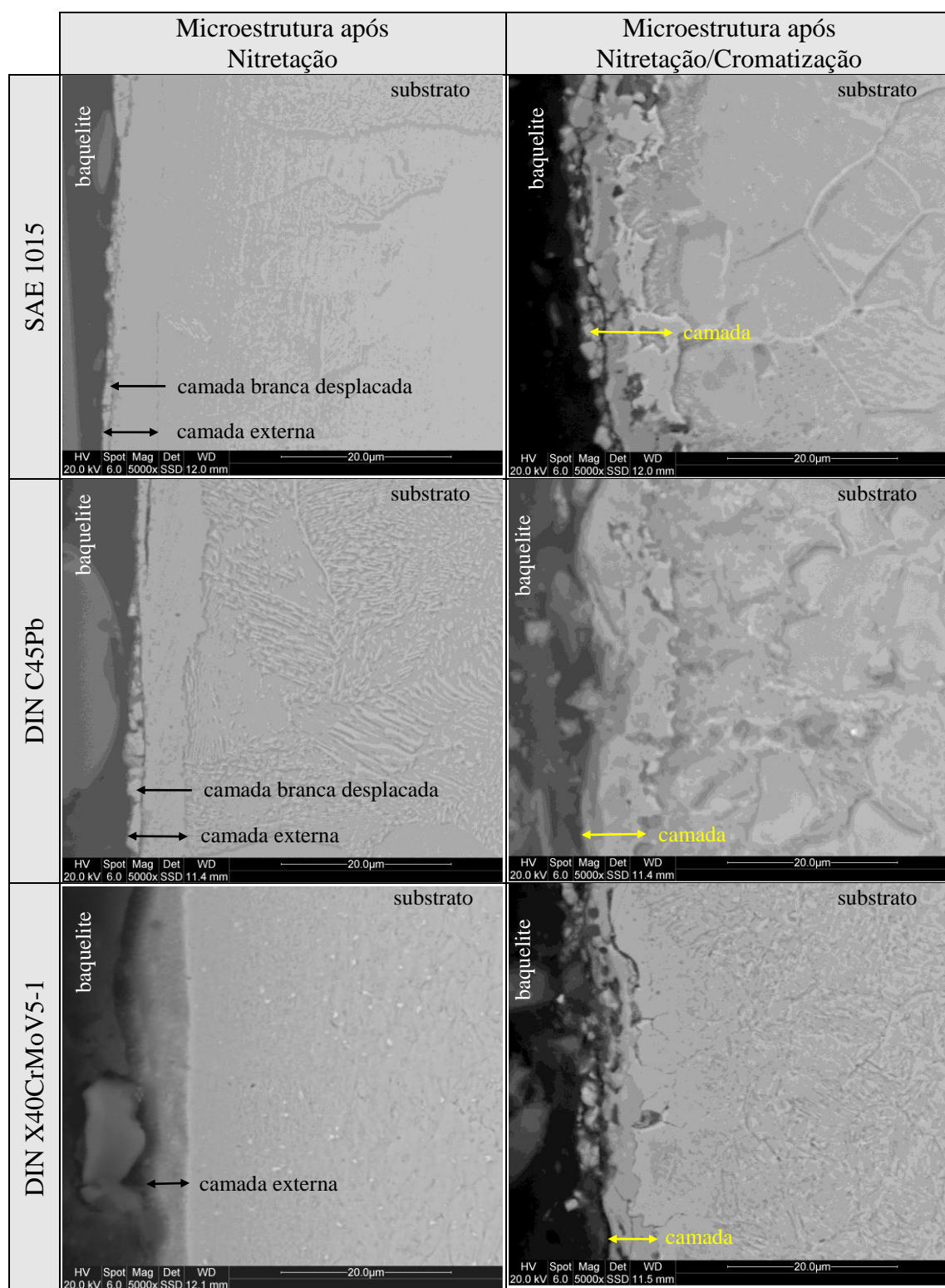
**Figura 4.22.** Micrografia óptica das camadas formadas pelo tratamento duplo de nitretação/cromatização em comparação à condição de nitretação.





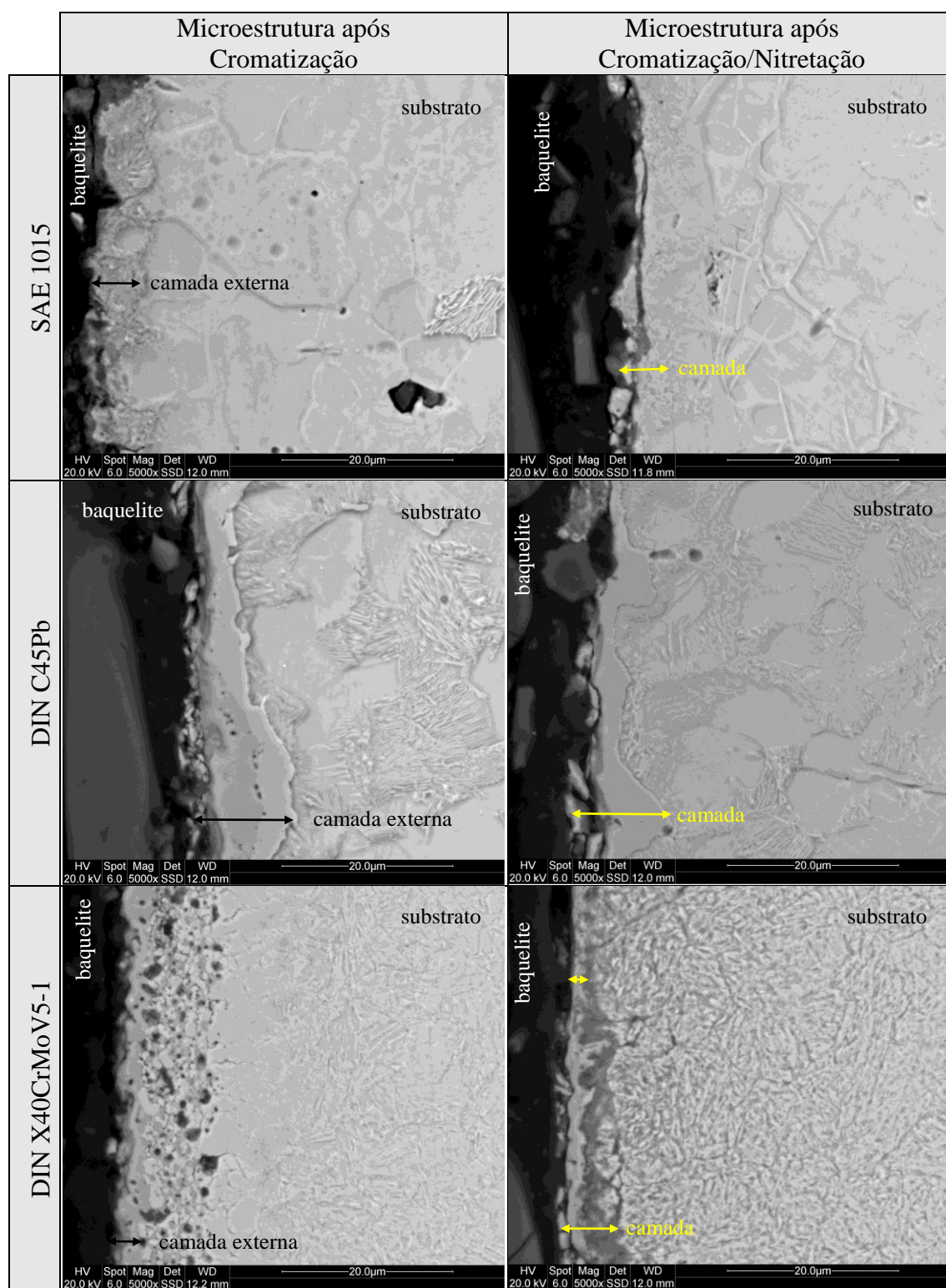
**Figura 4.23.** Micrografia óptica das camadas formadas pelo tratamento duplo de cromatização/nitretação em comparação à condição de cromatização.

A análise por microscopia eletrônica de varredura, Figura 4.24 e 4.25, indicou em todas as amostras provenientes de tratamentos duplos, a formação de uma “camada mista” composta por duas regiões distintas entre si devido as diferentes tonalidades de cinza visualizadas a MEV, conforme detalhe indicado na Figura 4.26, característica esta não indicada nas referências bibliográficas analisadas.

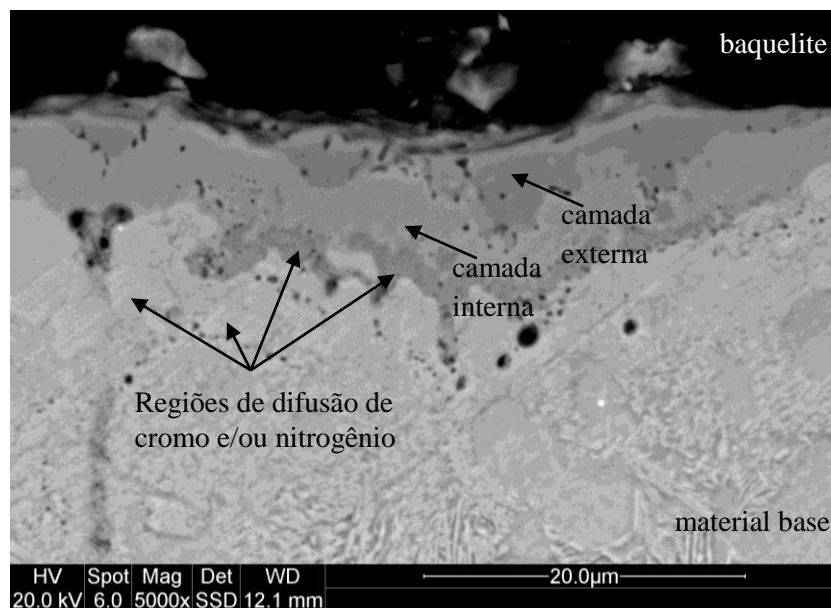


**Figura 4.24.** Micrografia eletrônica de varredura das camadas formadas pelos tratamentos de nitretação e nitretação/cromatização.





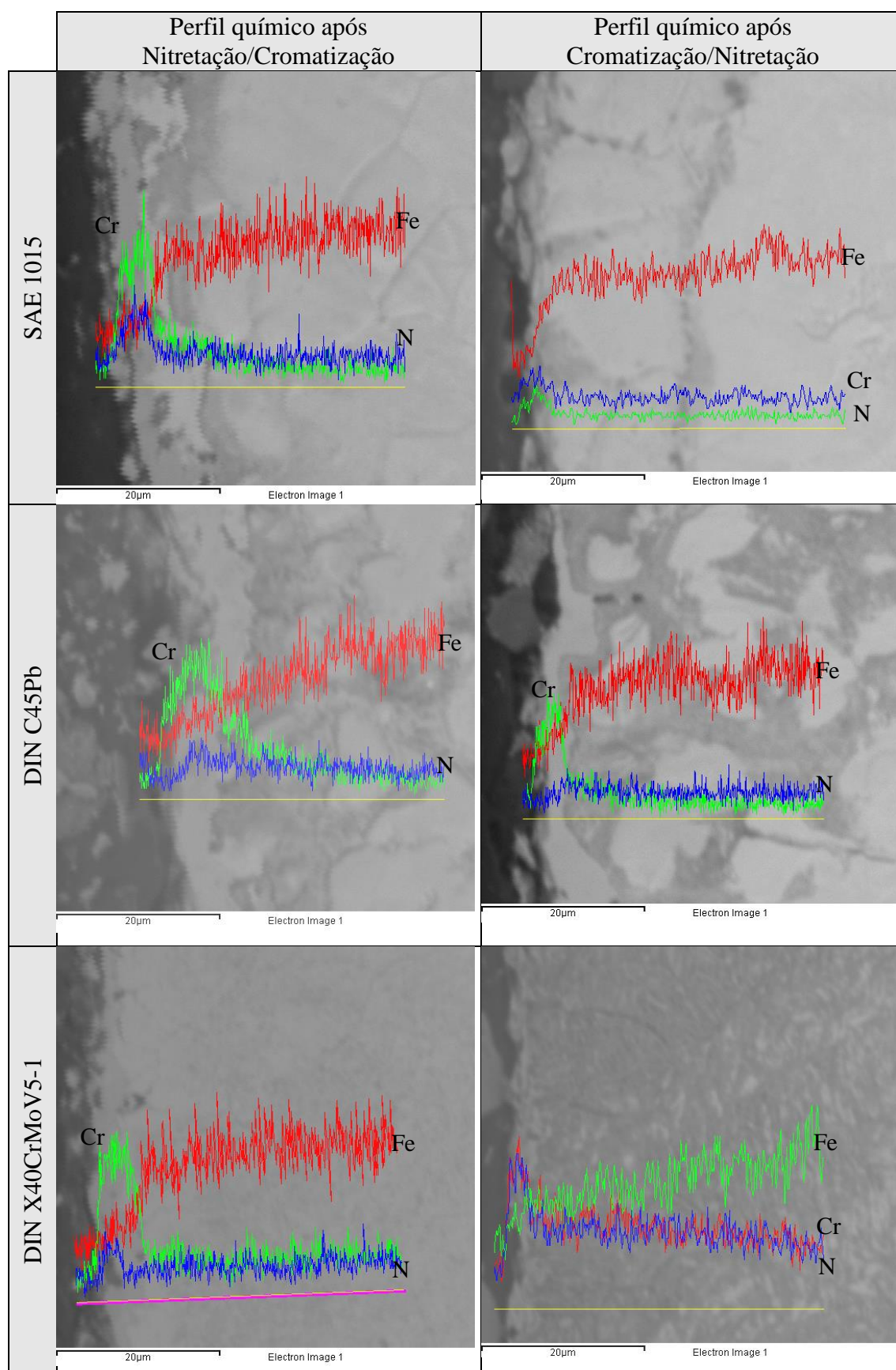
**Figura 4.25.** Micrografia eletrônica de varredura das camadas formadas pelos tratamentos de cromatização e cromatização/nitretação.



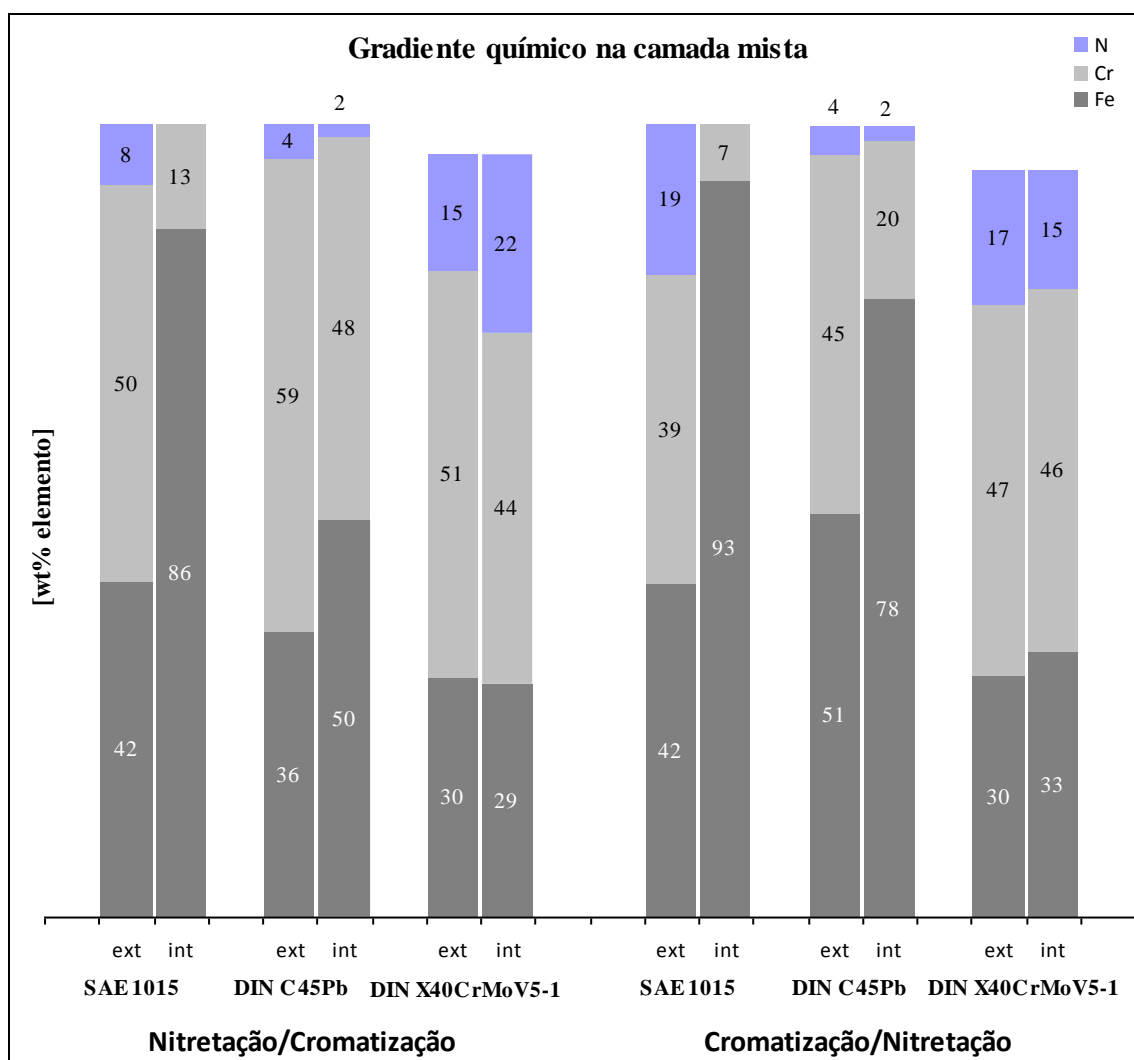
**Figura 4.26.** Micrografia eletrônica de varredura da camada mista gerada pelo tratamento de nitretação/cromatização aplicado sobre substrato de aço DIN C45Pb.

Na sequência foi realizada análise de composição química semi-quantitativa por EDS, Figura 4.27. Em todos os casos, foi possível identificar que o percentual dos elementos provenientes dos tratamentos de cromatização e nitretação são distintos entre as duas regiões analisadas, Figura 4.28, e é esta diferenciação no gradiente de composição química que acaba por gerar este efeito visual de formação de camada mista.

Observa-se que nos aços utilizados, a variação do teor de cromo nas regiões externa e interna da camada mista acompanham a sequência de tratamento. Um aumento no percentual de cromo na região externa é observada na sequência nitretação/cromatização, e na sequência inversa cromatização/nitretação o percentual de cromo é reduzido na região mais externa quando comparado a sequência inversa. Entretanto, sua concentração é sempre maior na região mais externa, independente do aço e da sequência de processamento. Não é possível identificar esta tendência para o nitrogênio, que em geral é sempre mais rico na camada externa independente da sequência de processamento aplicada.



**Figura 4.27.** Perfil químico semi-qualitativo das camadas formadas pelos tratamentos duplos.



**Figura 4.28.** Variação entre o gradiente químico verificado na camada mista nas amostras processadas com duplo tratamento, entre a região mais externa(ext) e interna(int) da camada.

Os difratogramas dos tratamentos duplos em comparação aos simples (Figuras 4.29 e 4.30) comprovam que as fases presentes na camada externa dependem da sequência de processamento e da composição química do aço do substrato.

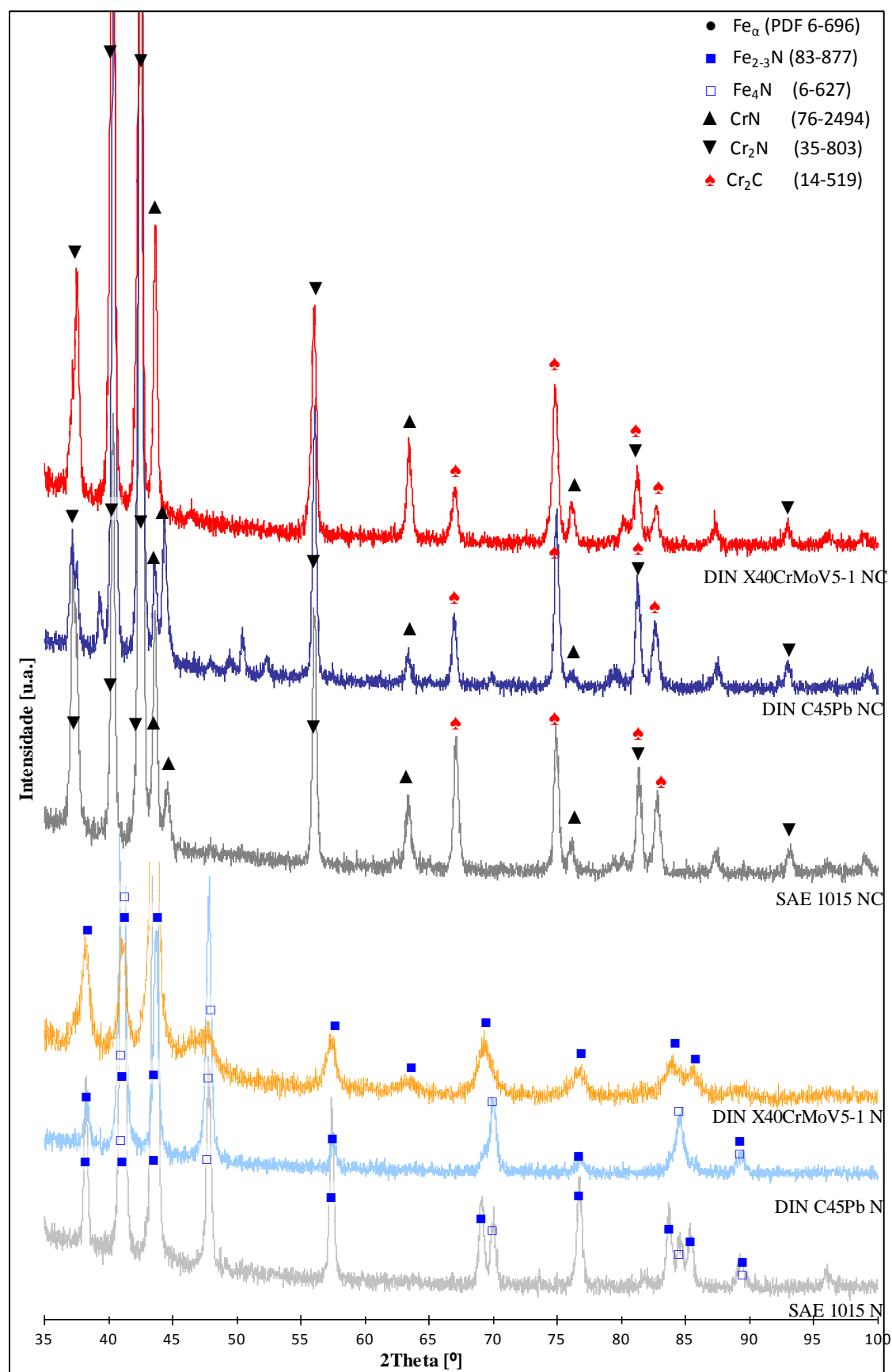
Analisando as fases presentes na sequência nitretação/cromatização em oposição a superfície nitretada, Figura 4.29, verifica-se a formação de fases  $\text{Cr}_x\text{N}_y$ , que resultou da interação entre os elementos difundidos e a presença de  $\text{Cr}_2\text{C}$  independe da composição química do substrato. Nesta sequência os nitretos de ferro foram substituídos pelos nitretos de cromo.

Conforme diagrama de fases Fe-N apresentado previamente na Figura 2.10, os nitretos  $\text{Fe}_4\text{N}$  formados na nitretação possuem ponto de fusão a  $680^\circ\text{C}$ , e os  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  entre

300 e 700°C dependendo do percentual de nitrogênio presente no composto  $\text{Fe}_x\text{N}_y$ . Assim, diante da temperatura elevada de 1000 °C empregada na cromatização, que foi o segundo tratamento, permitiu a dissolução dos nitretos de ferro liberando o nitrogênio proveniente do primeiro tratamento para participar no segundo tratamento combinando-se com o cromo, que é mais reativo que o ferro, formando os nitretos de cromo  $\text{Cr}_x\text{N}_y$ , e também houve a formação de  $\text{Cr}_x\text{C}_y$  para os aços de maior percentual de carbono na liga base em vista da disponibilidade do carbono.

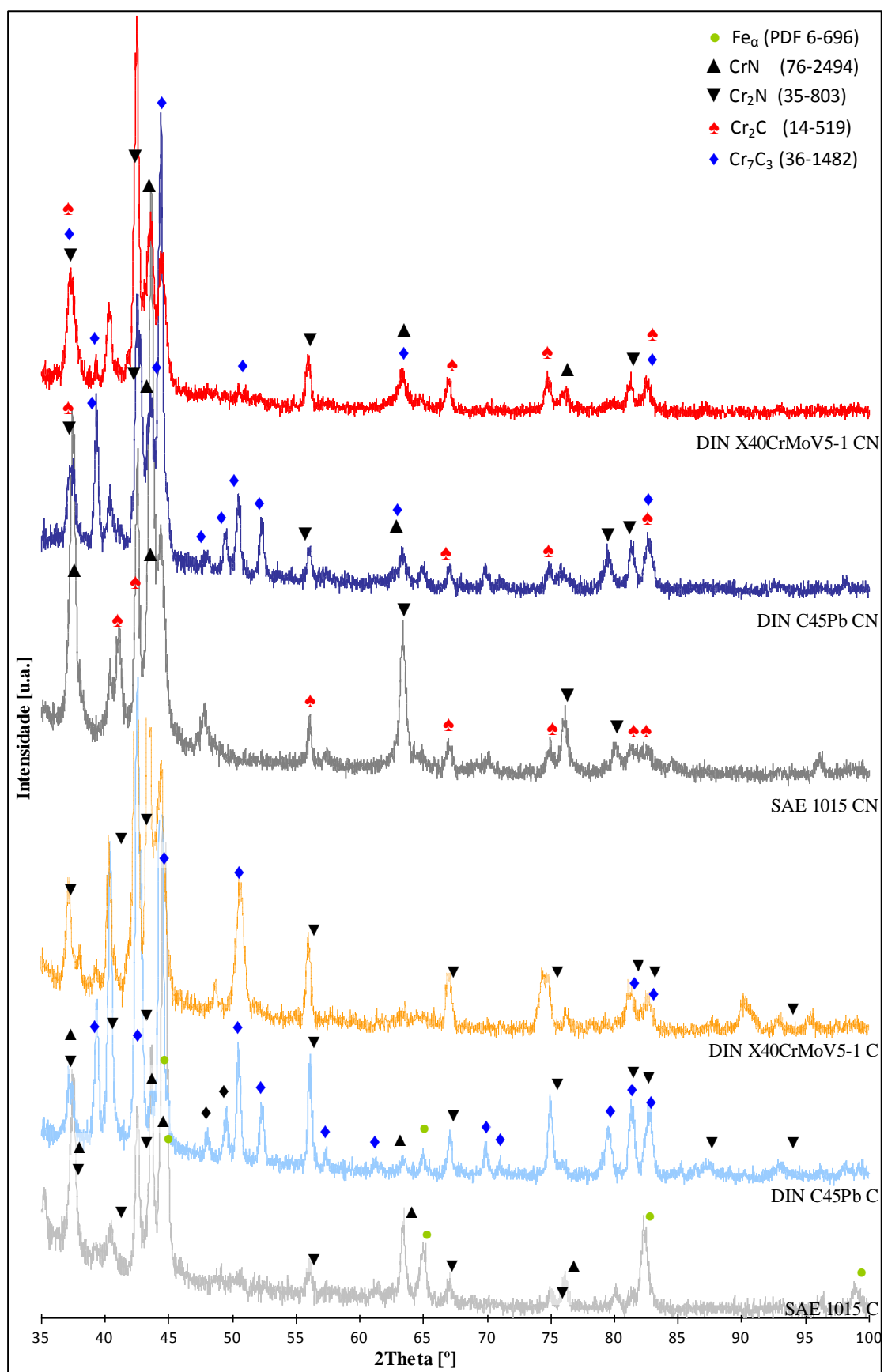
Com relação à sequência oposta, considerando as fases presentes na superfície após tratamentos de cromatização/nitretação em oposição à superfície somente cromatizada, Figura 4.30, é possível identificar a formação de nitretos de cromo e de carbeto de cromo  $\text{Cr}_2\text{C}$  independente do substrato, à semelhança do que foi observado na superfície processada pela sequência nitretação/cromatização. No entanto, o carbeto de cromo  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  formado na etapa de cromatização em aço DIN C45Pb e DIN X40CrMoV5-1 permanece após a nitretação.

O diagrama de fases Fe-Cr-N apresentado na Figura 2.13, como previsto, se demonstrou aplicável para o caso da realização de tratamento duplo com nitretação posterior, sequência cromatização/nitretação. Neste encontrou-se na camada resultante do tratamento duplo as fases inicialmente presentes na camada apenas cromatizada, pois as temperaturas de nitretação são baixas o suficiente (470 °C) para não desestabilizar as fases já formadas, e a formação de novas fases do tipo  $\text{Cr}_x\text{N}_y$  pela ligação dos átomos de nitrogênio a átomos de cromo demonstradas pela maior intensidade de picos destas fases detectados nos difratogramas presentes na Figura 4.30.



**Figura 4.29.** Difratoograma dos aços submetidos ao tratamento duplo de nitretação/cromatização (NC) em relação à nitretação (N).



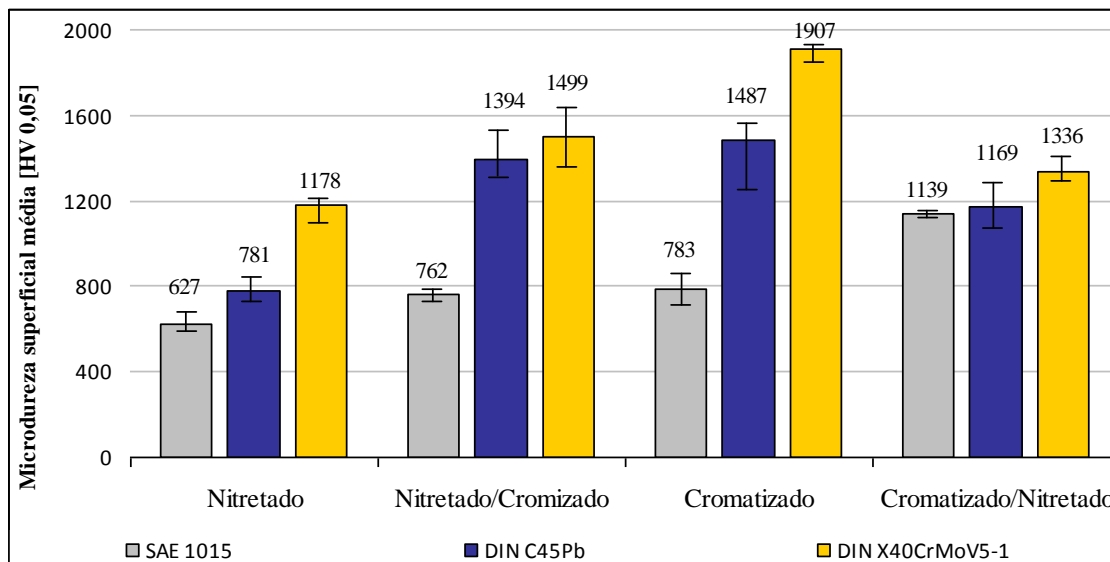


**Figura 4.30.** Difratoograma dos aços submetidos ao tratamento duplo de cromatização/nitretação (CN) em relação à cromatização (C).

A avaliação dos tratamentos duplos, medido pela dureza média na superfície, Figura 4.31, mostra que cromatizar superfícies nitretadas provoca um aumento da dureza, nos três aços analisados, que pode ser associado à formação dos nitretos de cromo com dureza de 26,2-27,3 GPa [LIN, 2011], valor este maior que a dos nitretos de ferro com dureza  $6,6 \pm 0,5$  GPa [CHEN et al., 2014]. Já a nitretação de superfícies previamente cromatizadas sugere ter um comportamento oposto, sendo observada uma redução da dureza para os aços de médio teor de carbono (DIN C45Pb e DIN X40CrMoV5-1).

Esta tendência da camada formada pelo duplo tratamento apresentar durezas maiores considerando o tratamento de cromatização posterior a nitretação, também foi confirmado pela literatura, visto que Kim et. al em 2003 registrou dureza de superfície com 1200 HV para a cromatização por eletrodeposição com posterior nitretação por plasma a 520 °C por 20 h para aço médio carbono, e Ozdemir et. al em 2007 durezas da ordem de 1789 HV0,05 para nitretação por banho de sal a 575 °C por 2 horas em aço AISI 1010 seguido de cromatização em caixa a 1000 °C por 1 ou 4 horas.

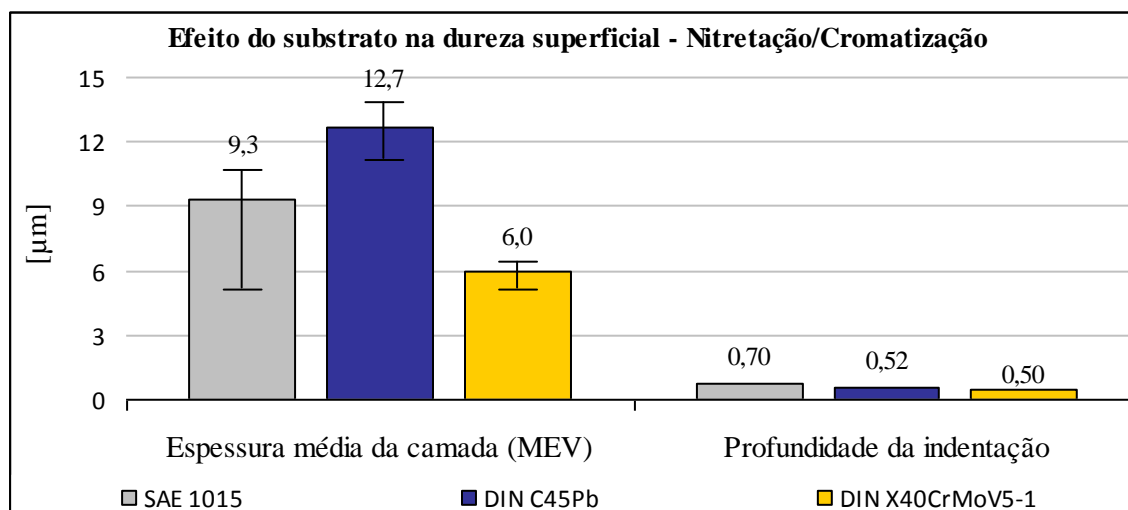
Um dos motivos para esta tendência, é o fato da nitretação ter atuado como um tratamento de revenimento para os aços em questão analisados.



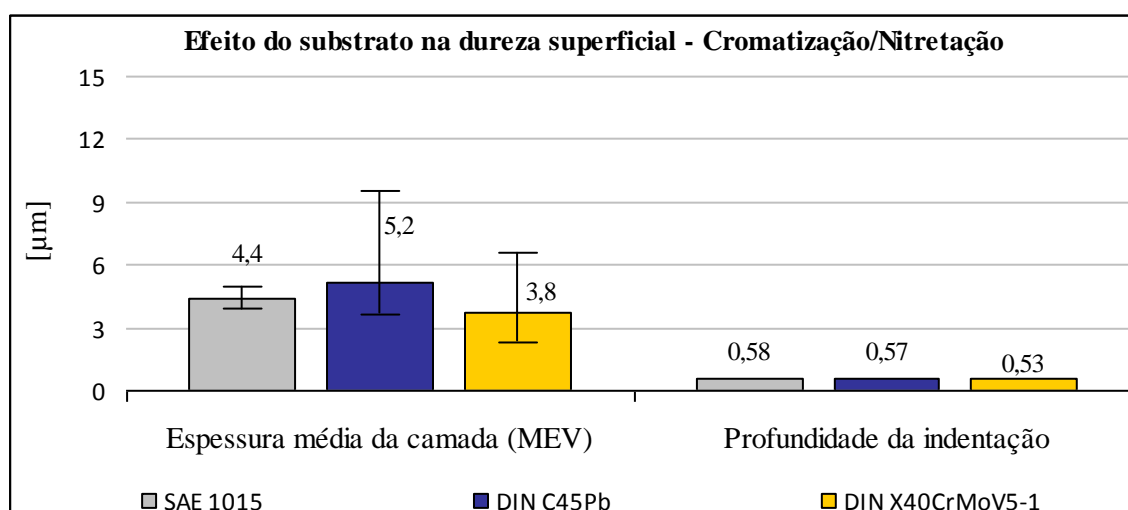
**Figura 4.31.** Microdureza superficial média dos aços submetidos aos tratamentos duplos em comparação aos tratamentos simples.

Para confirmar os dados das análises relacionadas as durezas superficiais, foram verificadas as profundidade das indentações geradas nas superfícies durante a medição,

Figuras 4.32 e 4.33.



**Figura 4.32.** Comparação entre a espessura da camada e a profundidade da impressão do exame de dureza nas amostras nitretadas/cromatizadas.



**Figura 4.33.** Comparação entre a espessura da camada e a profundidade da impressão do exame de dureza nas amostras cromatizadas/nitretadas.

Todas as medições de dureza superficial na sequência nitretação/cromatização geraram impressões de profundidade menor que de 10% da espessura da camada visualizada ao MEV (Figura 4.32).

Porém com relação à sequência cromatização/nitretação, as mesmas se situaram entre 11 e 14% para os três aços (Figura 4.33). Estes dados sugerem que pode ter havido alguma influência por parte do substrato na medição da dureza superficial nestas amostras quando comparados aos dados de dureza com os de literatura para as fases detectadas, visto ter-se encontrado neste trabalho durezas da ordem de 1150 a

1350 HV0,05, e os dados da literatura apresentarem para os nitretos de cromo 26,2 a 27,3 GPa [LIN et. al, 2011] e 18 GPa para carbetos de cromo [HIROTA et. al, 2005].

Para um melhor entendimento do comportamento de dureza após o segundo tratamento, considerando esta possível influência na medição da dureza superficial, é necessário analisar as fases presentes após o tratamento duplo de cada um dos aços.

Este aumento de dureza na sequência nitretação/cromatização se justifica pela presença dos nitretos de cromo detectados nos três aços, especialmente nos de maior teor de carbono e elementos de liga que concentrou mais cromo na superfície. Assim deve-se esperar uma maior densidade de nitretos de cromo, que justificaria a maior dureza.

A análise da queda de dureza após a nitretação da superfície cromatizada do aço de médio teor de carbono e média liga, sugere que as diferenças na microestrutura devem ser as responsáveis por este comportamento uma vez que as fases presentes são as mesmas. Além disto, no caso da nitretação posterior, o tempo elevado de permanência a uma temperatura considerada de revenimento para os aços (470 °C) acarreta em um pequeno aumento do tamanho de grão, como apresentado anteriormente na Figura 4.23, reduzindo a dureza.

Dos dados pesquisados na literatura para realização deste trabalho, em nenhum deles foi encontrado análise integrada que correlacionasse durezas prévias do primeiro tratamento com resultados finais após o segundo tratamento.

#### **4.4. NÉVOA SALINA**

Estudos demonstram [KIM et al., 2003] que a cromatização por eletrodeposição com posterior nitretação por plasma à 520 °C por 20 h aumenta em 60 vezes a resistência a corrosão, pelo teste de névoa salina, frente às camadas obtidas apenas com deposição de cromo.
















Para analisar este resultado de literatura, uma avaliação exploratória da resistência à corrosão por névoa salina foi realizada nas superfícies processadas com tratamentos simples e duplos. Na Figura 4.34 se apresenta o aspecto da corrosão verificada na superfície das amostras processadas em comparação à condição de matéria-prima após realização de teste de névoa salina, com 96 horas de exposição.

Considerando todos os processamentos simultaneamente, uma análise qualitativamente das superfícies processadas sobre os três tipos de aços, sugere que aquelas processadas sobre o aço DIN C45Pb foram as que apresentaram maior resistência à corrosão, medido pela menor área superficial com corrosão visível, quando comparado aos outros tipos de aços.

Considerando os tratamentos simples e duplos separadamente, é possível identificar que com relação aos tratamentos simples, a condição de nitretação para os aços de baixo e médio teor de carbono se mostra mais eficaz contra a corrosão por névoa salina em comparação as amostras cromatizadas. Para o aço ligado, a melhor resistência é obtida quando da realização de cromatização.

No caso dos tratamentos duplos, sempre a condição de realização de cromatização posterior a nitretação resulta na superfície que apresentou maior resistência, tendo menor área superficial corroída pela névoa.

O dado da literatura [KIM et al., 2003] de que nitretar superfícies cromatizadas aumenta a resistência em comparação a superfícies somente cromatizadas se comprovou como verdadeiro, especialmente no caso do aço de médio teor de carbono, DIN C45Pb. No entanto, a análise qualitativa do tratamento duplo de sequência inversa demonstra que a nitretação/cromatização pode apresentar resultados ainda mais promissores contra a corrosão por névoa salina.

	SAE 1015	DIN C45Pb	DIN X40CrMOV5-1
Matéria prima			
Nitretado			
Nitretado e cromatizado			
Cromatizado			
Cromatizado e nitretado			

**Figura 4.34.** Visualização das amostras de aço nas condições de matéria-prima e com aplicação dos tratamentos simples e duplos após realização de ensaio de névoa salina com 96 horas de exposição.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nas condições de teste utilizados neste estudo sobre o impacto da composição química do substrato e a sequência de tratamentos duplos de nitretação/cromatização e cromatização/nitretação nas características de superfície pode-se destacar:

- A composição química do substrato influencia o primeiro tratamento aplicado e a temperatura do segundo tratamento determina as fases presentes após o tratamento duplo.
- No segundo tratamento há interação da superfície com o elemento que está sendo difundido sendo minimizada a interação com o substrato.
- O ciclo térmico imposto no tratamento de superfície determinou a microestrutura que junto com a composição química determinaram as características de cada superfície.
- Com relação ao perfil de dureza, as amostras cromatizadas/nitretadas mantiveram o mesmo perfil das amostras iniciais somente cromatizadas, e na sequência nitretação/cromatização o aço médio carbono teve sua dureza de substrato reduzida, e o aço média liga sua dureza de núcleo ampliada.
- Um maior teor de carbono propiciou nas duas sequências de tratamentos duplos maiores espessuras de camada, maiores microdureza superficial e maior percentual de cromo (wt%) presente na camada externa formada.
- A presença dos elementos de liga, apesar de reduzir de forma geral a espessura da camada em relação ao aço de médio teor de carbono, propiciou nos tratamentos duplos uma maior microdureza superficial e maiores concentrações do elemento nitrogênio na camada formada.
- A realização de cromatização posterior a nitretação provocou a dissolução dos nitretos de ferro, resultando na formação de nitretos de cromo ( $\text{CrN}$  e  $\text{Cr}_2\text{N}$ ) e carbeto de cromo ( $\text{Cr}_2\text{C}$ ). Na sequência de cromatização seguido de nitretação,

aços com maior percentual de carbono (DIN C45Pb e DIN X40CrMoV5-1) formaram  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  no primeiro tratamento que permanece após realização do segundo tratamento.

- Um estudo exploratório qualitativo da resistência à corrosão das superfícies processadas com tratamentos duplos demonstrou que a sequência nitretação/cromatização resulta em superfícies mais resistentes que a cromatização/nitretação.



## 6. TRABALHOS FUTUROS

Entendimento das fases formadas em função de um maior tempo de exposição no tratamento de cromatização e na alteração da proporção dos pós ativadores empregados na mistura cromatizante, atrelado a análise da atividade do elemento nitrogênio na cromatização.

Realização de cromatização em amostras somente com a presença do elemento inerte na mistura de pó cromatizante para análise do real impacto do ciclo térmico em comparação ao impacto do ciclo térmico unido ao elemento a ser difundido pela mistura cromatizante.

Quantificação das fases detectadas na análise de DRX para auxiliar no entendimento da tendência verificada de que o maior percentual de nitrogênio sempre se encontra na região externa da camada mista, formada nos tratamentos duplos, independentemente da sequência de processamento realizada.

Medições de nanodureza na superfície externa e seção transversal na região da camada mista formada nos tratamentos duplos podem determinar com maior precisão a dureza da superfície formada e o perfil de dureza das amostras na região de transição entre camada formada e substrato.

Testes de resistência a névoa salina, visando encontrar os parâmetros ótimos de tratamento duplo nitretação/cromatização para os três tipos de aços visando análises quantitativas da resistência.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Norma NBR 8094: material metálico revestido e não revestido: corrosão por exposição à névoa salina: método de ensaio.** ABNT, 1983.

AHANGARANI, S.H.; et al. **Effects of various nitriding parameters on active screen plasma nitriding behavior of a low-alloy steel.** Vacuum Surface Engineering, Surface Instrumentation & Vacuum Technology 80, p.1032-1037, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS - ASM. **Alloy phase diagrams.** Volume 3 do ASM Handbook. 1992: ASM International®.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS - ASM. **Heat treating.** Volume 4 do ASM Handbook. 1991: ASM International®.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS - ASM. **Metallography and microstructures.** Volume 9 do ASM Handbook. 2004: ASM International®.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Norma ASTM E384-04: standard test method for Knoop and Vickers hardness of materials.** ASTM Publishing Services: EUA, 2004.

BALLES, A. C. **Nitreção a plasma como meio alternativo ou complementar à oxidação negra na proteção à corrosão do aço de baixo teor de carbono.** Dissertação de Mestrado. Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE). UFPR: Curitiba, 2004.

BROTZEN, F. R. **Mechanical testing of thin films.** International Materials Reviews, v.39, n.1, p.24-45, 1994.

CHAHINEZ, F.; et al. **Determination of the hardness of the oxide layers of alloys, in Damage and fracture mechanics: failure analysis of engineering.** Ed. Springer - Canada, 2009

CHEN, F. S. & WANG, K. L. **The kinetics and mechanism of multi-component diffusion on AISI 10145 steel.** Surface & Coatings Technology 115, p.239-248, 1999.

CHEN, J. S.; YU, C. & LU, H. **Phase stability, magnetism, elastic properties and hardness of binary iron nitrides from first principles**. Journal of Alloys and Compounds (2014). Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.130>>. Acesso em 11 de dezembro de 2014.

COSTA, W.; et al. **Co-deposited chromium-aluminide coatings III. Origins of nonequilibrium effects**. Surface & coatings Technology 88, p. 165-171, 1996.

CZICHOS, H. **Design of friction and wear experiments**. Em: ASM Handbook, Vol.18. Atrito, lubrificação e tecnologia de desgaste, ASM International, p. 487, 1992.

DA COSTA, J. D. R. **Estudo e caracterização de filmes finos à base de nitreto de cromo**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Coimbra - Portugal, 2011.

DÍAZ-GUILLÉN J. C.; et al. **Surface properties of Fe<sub>4</sub>N compounds layer on AISI 4340 steel modified by pulsed plasma nitriding**. SciVerse 29(3), p.287-290. 2013.

DIESEL NET. **Emission standards: European Union**. Disponível em <<http://www.diesenet.com/standrds/eu/ld.php>>. Acesso em 16 de julho de 2013.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG - DIN. **Norma DIN 1071-3: Advanced technical ceramics – methods of test for ceramic coatings – Part 3: determination of adhesion and other mechanical failure modes by a scratch test**. Deutsches Institut für Normung: Berlin – Alemanha, 2005.

GODOY, C.; et al. **Influence of plasma nitriding and PAPVD Cr<sub>1</sub>-CN<sub>x</sub> coating on the cavitation erosion resistance of an AISI 1045 steel**. Surface & Coatings Technology 200, p.5370-5378, 2006.

HAY, J. L. & PHARR, G. M. **Istrumented Identation Testing**. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS - ASM. **Mechanical Testing and Evaluation**. Volume 8 do ASM Handbook. 2000: ASM International®.

HIROTA, K.; et al. **Simultaneous synthesis and consolidation of chromium carbides (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> and Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>) by pulsed electric-current pressure sintering**. Materials Science and Engineering A 399, 154–160. 2005.

International Organization for Standardization - ISO. **Norma ISO 4287/1:1984 Surface**

**roughness - Terminology - Part 1: Surface and its parameters.** ISO, Estados Unidos. 1984.

International Organization for Standardization - ISO. **Norma ISO 4288:1985 Rules and procedures for the measurement of surface roughness using stylus instruments.** ISO, Estados Unidos. 1985.

KAMMINGA, J. D.; et al. **Scratch test analysis of coated and uncoated nitrided steel.** Surface & Coatings Technology 177, p.284-288, 2004.

KIM, D.; et al. **Duplex coating for improvement of corrosion resistance in chromium deposit.** Surface & Coatings Technology 169-170, p.650-654, 2003.

KUO, K. **Carbides in chromium, molybdenum and tungsten steels.** Journal of the Iron and Steel Institute. V.173, p. 363-375, 1953.

LEE, J. W.; et al. **Corrosion resistance and microstructural evaluation of the chromized coating process in a dual phase Fe-Mn-Al-Cr alloy.** Surface & Coatings Technology 153, p.59-66, 2002.

LEE, J. W.; et al. **Tribological properties evaluation of AISI 1095 steel chromized at different temperatures.** Surface & Coatings Technology 188-189, p. 550-555, 2004.

LEE, J. W. & DUHM, J. G. **Evaluation of microstructures and mechanical properties of chromized steels with different carbon content.** Surface & Coatings Technology 177-1478, p. 525-531, 2004.

LEFERINK, R. G. I. & HUIJBREGTS, W. M. M. Chromium diffusion coatings for the protection of low-alloy steel in a sulphidizing atmosphere. Corrosion Science 5/8, p.1235-1242, 1993.

LIN, J.; et al. **High rate deposition of thick CrN and Cr<sub>2</sub>N coatings using modulated pulse power (MPP) magnetron sputtering.** Surface & Coatings Technology 205, p.3226-3234. 2011.

LIU Xiu-Bo & GU Yi-Jie. **Plasma jet clad  $\gamma$ /Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> composite coating on steel.** Materials Letters 60, p.577-580. 2006

MACHADO, R. **Estudo do método de determinação de tensões residuais em um aço ferrítico por difratometria de Raios X.** Dissertação de Mestrado. UFSCar: Florianópolis, 2004.

OZDEMIR, O.; et al. **Formation of chromium nitride layers on AISI 1010 steel by nitro-chromizing treatment.** Vacuum 81, 567–570, 2007.

PORTER, D. A.; KENNETH, E. E. & SHERIF, M. Y. **Phase transformations in metals and alloys.** 3ª Edição. CCR Press Taylor & Francis Group: Boca Raton, EUA: 2008.

ROBERT BOSCH GMBH. **Surface and coating technology processes and systems: a summarizing abstract for engineers in development and production.** Volume FV 010. Zentralbereich Bosch: Stuttgart - Alemanha, 2003.

ROBERT BOSCH GMBH. **Surface and coating technology test and inspection methods.** Volume FV 011. Zentralbereich Bosch: Stuttgart - Alemanha, 2004.

ROBERT BOSCH GMBH. **Catálogos Comerciais: Produtos Bomba em Linha RP e Bomba Rotativa VE.** Publicação Robert Bosch Limitada: Campinas, 1994.

ROBERT BOSCH GMBH. **Norma Bosch traduzida: diretrizes para o tratamento térmico, aço para trabalho a quente. N67W, 6.8.5.** Publicação Robert Bosch Limitada: Campinas, 1973. (Curva CRC aplicável para aço DIN X40CrMoV5-1).

ROBERT BOSCH GMBH. **Norma Bosch traduzida: diretrizes para o tratamento térmico, aço para beneficiamento. N67W, 6.3.3.** Publicação Robert Bosch Limitada: Campinas, 1973. (Curva CRC aplicável para aço DIN C45Pb).

ROBERT BOSCH GMBH. **Norma Bosch traduzida: diretrizes para o tratamento térmico, aço para cementação. N67W, 6.2.2.** Publicação Robert Bosch Limitada: Campinas, 1973. (Curva CRC aplicável para aço SAE 1015).

SADE, W. **Microestrutura e propriedades mecânicas de recobrimentos químicos de Ni-P.** Dissertação de Mestrado. UFMG, 2005.

SADUMAN, S. **A study on kinetics of Cr<sub>x</sub>C-coated high-chromium steel by thermo-reactive diffusion technique.** Surface engineering, surface instrumentation &

Vacuum technology 79, p.63-70, 2005.

SAMUEL, R. L. & LOCKINGTON, N. A. **The protection of metallic surfaces by chromium diffusion.** Metal Treatment Drop Forging 18, p.354, 1951.

SANTOS, S. M. **Cromatização em caixa utilizando forno à vácuo.** Dissertação de Mestrado. UFPR, 2010.

SEM, S. **A study on kinetics of Cr<sub>x</sub>-C-coated high-chromium steel by thermo-reactive diffusion technique.** Vacuum Surface Engineering, Surface Instrumentation & Vacuum Technology 79, p.63-70, 2005.

SEN, U. **Friction and wear properties of thermo-reactive diffusion coatings against titanium nitride coated steels.** Materials and Design 26, 167–174. 2005.

STALLARD, J.; et al. **The study of the adhesion of a TiN coating on steel and titanium alloy substrates using a multi-mode scratch testes.** Surface & Coatings Technology 169-170, p.650-654, 2003.

TELECURSO 2000 PROFISSIONALIZANTE. **Ensaio Mecânicos.** Dureza Vickers – Aula 13. São Paulo. 1997.

VENDRAMIM, J. C. **A arte da nitretação.** Treinamento fornecido em conjunto com ISOFLAMA Tratamentos Térmicos. Universidade Mackenzie – São Paulo, 2011. Disponível em <<http://pt.slideshare.net/Isoflama/arte-da-nitretao>>. Acesso em 10 de junho de 2014.

VILLARES METALS S.A. **Influência dos elementos de liga nos aços.** Revista CDestaque, Nr. 10, 2003.

WANG, Q. J. & CHUANG, Y. W. **Cromizing, in Encyclopedia of Tribology.** Springer Science + Business Media Nova York, p. 382-387. Springer EUA, 2013.

WANKE, C. H. **Influência da temperatura e da atmosfera do plasma na nitretação iônica do aço rápido M2 convencional e sinterizado.** Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos Avançados. UFSC: Joinville, 2003.

## ANEXOS

### A1. CARTÕES EMPREGADOS NAS ANÁLISES DRX

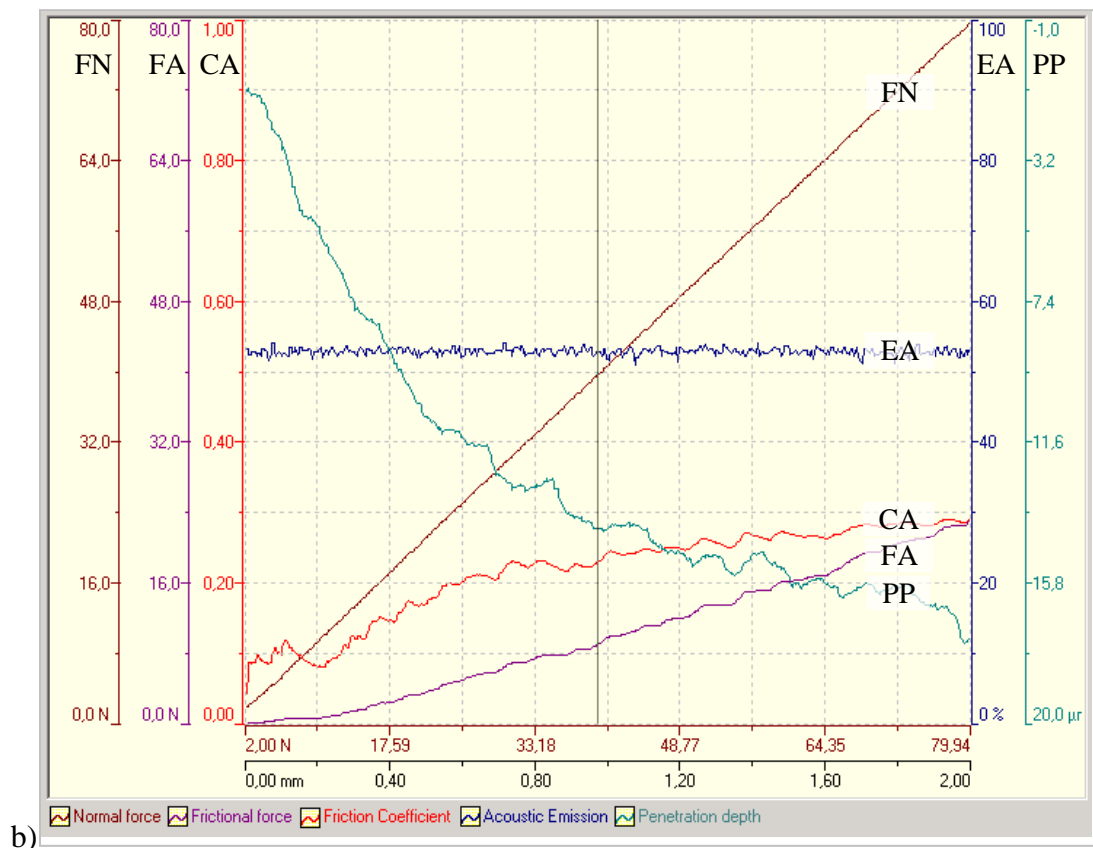
Relação dos cartões PDF, Tabela A1, empregados na análise dos difratogramas para aços SAE 1015, DIN C45Pb e DIN X40CrMoV5-1 (dados em inglês conforme cartões) nas condições de matéria-prima e após processamento de tratamentos simples de nitretação e cromatização e tratamentos duplos de nitretação/cromatização e cromatização/nitretação.

**Tabela A1.** Relação dos cartões PDF empregados nas análises DRX.

Base	Nº PDF	Nome	Fórmula	Assimetria	Qualidade	Subgrupo
JPCDS e ICDD	6-696	Iron; Iron, syn; ferrite	Fe <sub>α</sub>	cubic	star	inorganic mineral alloy NBS CP FOR EDU
JPCDS	83-877	Iron Nitride	Fe <sub>3</sub> N	hexagonal	calculated	inorganic alloy MAP COR
JPCDS	6-627	Iron Nitride; Roaldite, syn	Fe <sub>4</sub> N	cubic	indexed	inorganic mineral alloy CP
JPCDS	76- 2494	Chromium Nitride	CrN	cubic	calculated	inorganic alloy MAP COR
JPCDS	35-803	Beta-Chromium Nitride	Cr <sub>2</sub> N	hexagonal	star	inorganic alloy NBS CP EDU
JPCDS	14-519	Chromium Carbide	Cr <sub>2</sub> C	hexagonal	unknown	inorganic alloy
JPCDS	36- 1482	Chromium Carbide; Heptachromium tricarbide	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	orthorhombic	star	inorganic alloy NBS CP EDU

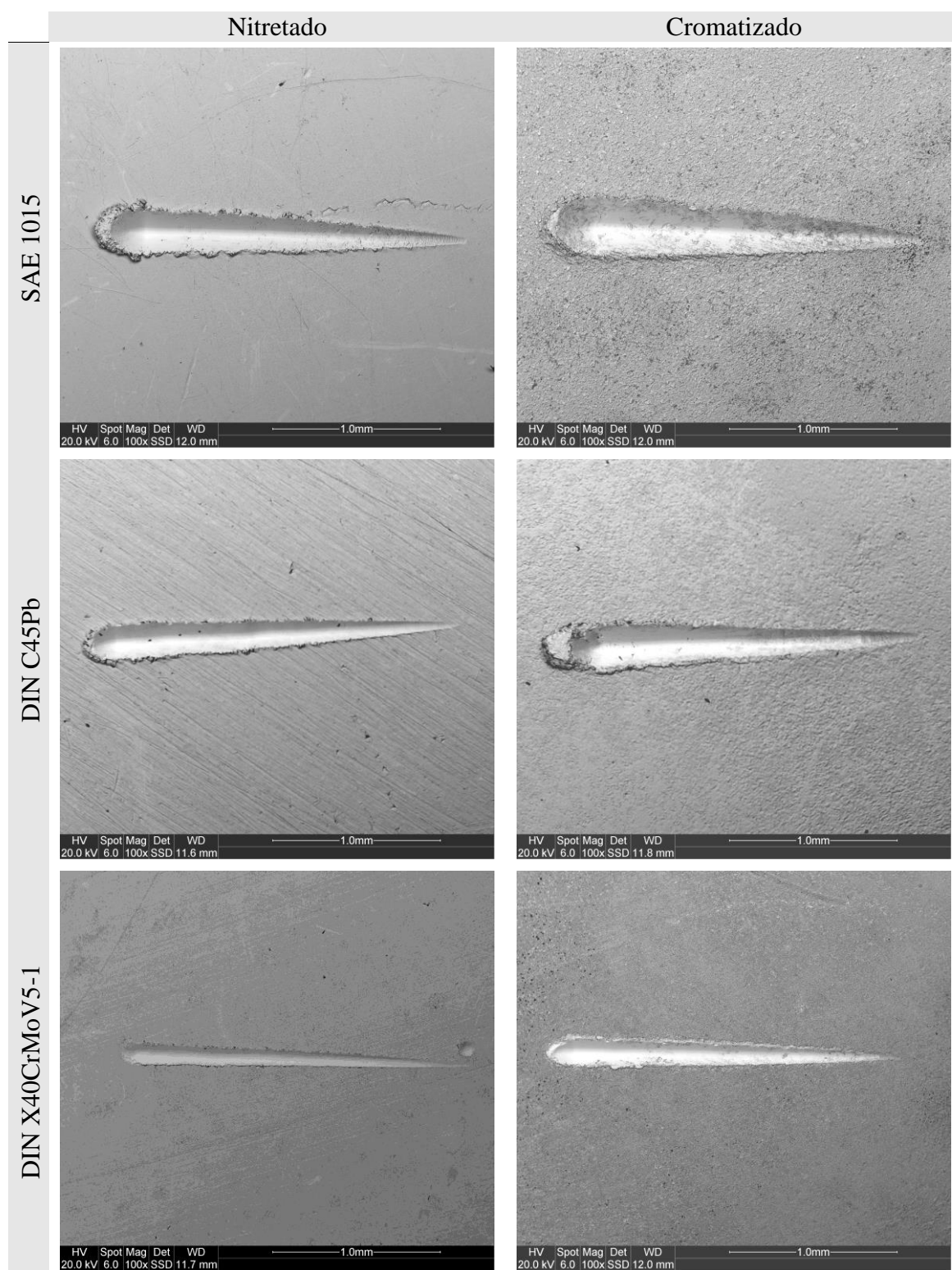
## A2. TESTE DE RISCAMENTO

Exemplo de gráfico obtido pelo teste de riscamento, Figura A1, e imagem por MEV dos sulcos gerado pelo teste sobre as amostras processadas pelos tratamentos simples, Figura A2, e tratamentos duplos, Figura A3.

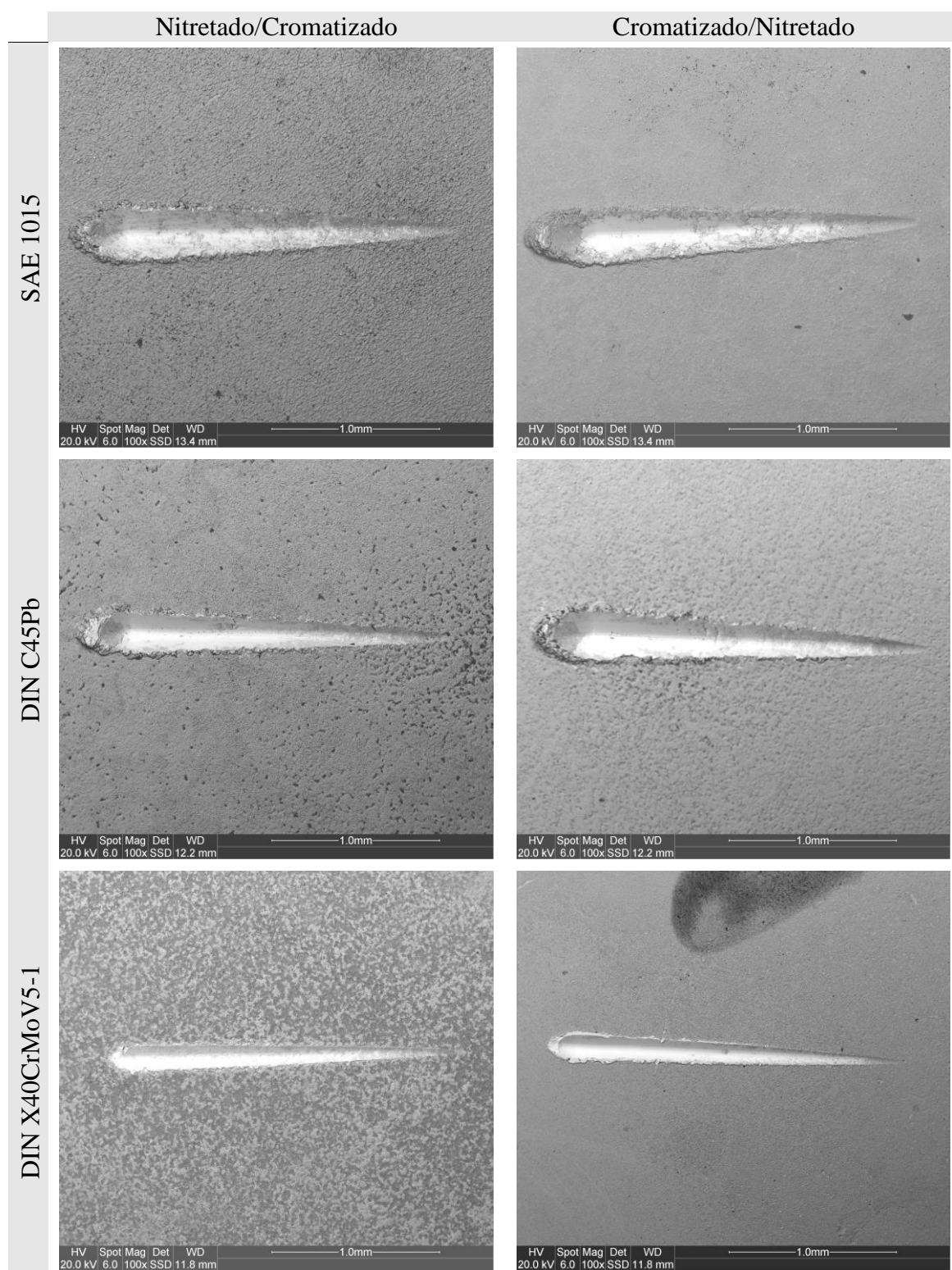


**Figura A1.** Gráfico obtido do ensaio de riscamento com elemento riscador de diamante sobre o substrato de DIN X40CrMoV5-1 após tratamento de cromatização em caixa a vácuo. FN: força de atrito / EA: emissão acústica / CA: coeficiente de atrito / FA: força de atrito / PP: profundidade de penetração.






























**Figura A2.** Imagens do sulco gerado pelo teste de riscamento sobre os substratos de aço pela aplicação dos tratamentos simples.




























**Figura A3.** Imagens do sulco gerado pelo teste de riscamento sobre os substratos de aço pela aplicação dos tratamentos duplos.

### A3. NÉVOA SALINA

Visualização das amostras após 0, 2, 6, 24 e 96 horas de exposição ao teste para condições de matéria-prima e após realização dos tratamentos simples e duplos para os aços SAE 1015 na Figura A4, DIN C4Pb na Figura A5, e aço DIN X40CrMoV5-1 na Figura A6.




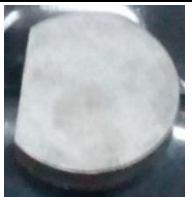




















Duração [h]	Aço SAE 1015				
	Matéria prima	Nitretado	Nitretado e cromatizado	Cromatizado	Cromatizado e nitretado
0					
2					
6					
24					
96					

**Figura A4.** Visualização das amostras de aço SAE 1015 após realização de ensaio de névoa salina com 0, 2, 6, 24 e 96 horas de exposição.

Duração [h]	Aço DIN C45Pb				
	Matéria prima	Nitretado	Nitretado e cromatizado	Cromatizado	Cromatizado e nitretado
0					
2					
6					
24					
96					

**Figura A5.** Visualização das amostras de aço DIN C45Pb após realização de ensaio de névoa salina com 0, 2, 6, 24 e 96 horas de exposição.



Duração [h]	Aço DIN X40CrMoV5-1				
	Matéria prima	Nitretado	Nitretado e cromatizado	Cromatizado	Cromatizado e nitretado
0					
2					
6			[sem foto]		
24					
96					

**Figura A6.** Visualização das amostras de aço DIN X40CrMoV5-1 após realização de ensaio de névoa salina com 0, 2, 6, 24 e 96 horas de exposição.